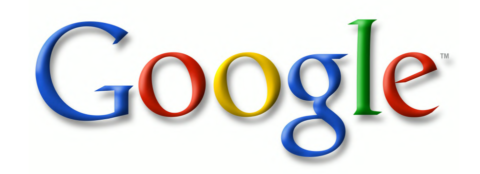
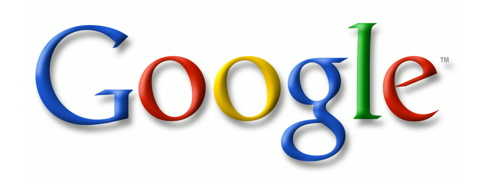
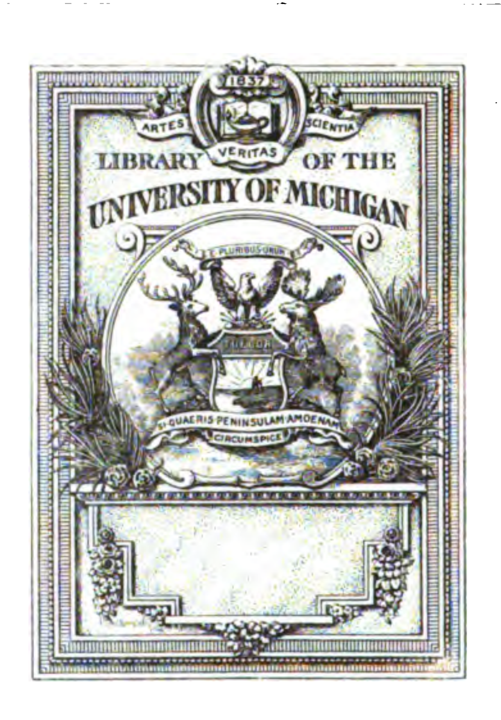





1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1895.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
MASCART.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME V.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1895

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

ÉLECTROSTATIQUE NON FONDÉE SUR LES LOIS DE COULOMB. — FORCES ÉLECTRIQUES AGISSANT A LA SURFACE DE SÉPARATION DE DEUX DIÉLECTRIQUES;

PAR M. H. PELLAT.

L'idée de forces s'exerçant entre des corps éloignés sans intermédiaire répugne trop à l'esprit pour pouvoir être admise; aussi ne devons-nous considérer les lois de Newton sur l'attraction universelle, ou celles de Coulomb sur l'électricité, que comme des équivalences mathématiques des actions réelles.

Les lois de Coulomb présentent, en outre, un inconvénient plus grave : en définissant la quantité d'électricité expérimentalement (balance de torsion, cylindre de Faraday), ces lois sont exactes tant qu'un seul diélectrique homogène remplit l'espace laissé entre les conducteurs; mais si plusieurs diélectriques de natures différentes existent dans le champ, elles cessent d'être applicables. Pour remédier à cet inconvénient, on a introduit la notion de masses électriques fictives, en ce sens qu'elles échappent à une détermination expérimentale directe; elles interviennent dans la théorie de la polarisation des diélectriques de Lord Kelvin, qui ne rend qu'incomplètement compte des phénomènes électrostatiques, et dans

un théorème de M. Vaschy (¹), qui montre seulement la possibilité d'interpréter ainsi les phénomènes.

Si l'on abandonne les lois de Coulomb, on ne trouve guère pour expliquer les actions électrostatiques que deux théories, inconciliables entre elles, dues l'une et l'autre au génie de Maxwell : la théorie du déplacement électrique et la théorie suivant laquelle le diélectrique serait soumis à des forces de tension dans le sens des lignes de forces, et de pression dans le sens normal à ces lignes.

Quoiqu'elles manquent de généralité, les lois de Coulomb ont rendu d'immenses services; les théories hypothétiques qu'on a tenté d'y substituer ont aussi été utiles, surtout en provoquant des expériences pour les justifier.

Mais ne vaudrait-il pas mieux s'affranchir de la notion de masses réelles ou fictives agissant à distance ou de théories hypothétiques, et baser l'Électrostatique sur une définition expérimentale de la quantité d'électricité, sur quelques expériences simples, faciles à exécuter avec précision et sur un très petit nombre de principes généraux d'ordre expérimental ou de toute évidence? Tel est le problème que je me suis posé, et il s'est trouvé plus facile à résoudre que je ne le croyais.

Outre les deux principes de la Thermodynamique, je me suis appuyé sur trois principes propres à l'électricité, deux purement expérimentaux, celui de la *superposition des états électriques* (n° 21), et celui des *modifications infiniment lentes* (n° 22), le troisième évident quand on considère les phénomènes comme dus à des actions du milieu et que j'appellerai pour cela le *principe d'action de milieu* (n° 20). Le premier et surtout le troisième principe me servent à généraliser les relations obtenues dans des cas particuliers simples. J'ai pu ainsi établir, dans le cas général où le diélectrique est hétérogène, les relations

(¹) *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. CXVI, p. 1244; 1893.

connues de l'Électrostatique et quelques autres relations susceptibles d'être vérifiées expérimentalement soit nouvelles, soit qui n'avaient été déduites jusqu'ici que de la théorie de Maxwell.

Je pense que cette manière plus rationnelle d'exposer l'Électrostatique est tout aussi simple que la méthode actuelle, et qu'elle pourra prendre place dans l'enseignement. C'est pourquoi j'ai disposé ce Mémoire de façon à pouvoir servir de plan de Cours, en ne développant en général que les parties nouvelles, et me bornant à indiquer les autres à leur place. On m'excusera pourtant de développer parfois des parties très connues, et même tout à fait classiques, quand cela m'a paru nécessaire pour les faire voir sous le jour qui convient dans l'ordre d'idée où je me suis placé.

Dans une lettre datée de juillet 1891, M. Blondlot me faisait remarquer qu'on pouvait, sans s'appuyer sur les lois de Coulomb, établir la relation qui donne l'énergie d'un condensateur, et en conclure l'attraction qui s'exerce entre les armatures dans le cas d'une lame diélectrique interposée ou non. Cette remarque heureuse de M. Blondlot a contribué à me suggérer l'idée de ce travail.

CHAPITRE PREMIER.

Pour un cours fait à des élèves qui n'auraient aucune idée de l'Électricité, il conviendrait de traiter les points suivants avant d'aborder la définition d'une quantité d'électricité :

Électrisation par frottement : attraction des corps légers. — Conductibilité électrique : conducteurs, diélectriques. — Emploi des diélectriques comme isolateurs. — Répulsion électrique. — Deux modes d'électrisation : électrisation positive, électrisation négative. — Électrisation par influence. — Électroscope à feuilles d'or. — Description sommaire d'une machine à frottement (de Ramsden ou de Nairne). — Étincelle électrique. — Description très sommaire d'une pile, d'un grand nombre d'éléments disposés en tension (montrer qu'elle produit l'électrisation d'un conducteur, en chargeant

directement avec un des pôles les feuilles d'or de l'électroscope, l'autre pôle étant au socle de cet instrument; avec 400 ou 500 éléments bien isolés l'expérience est très nette). — *Description de l'électromètre à quadrants et démonstration de l'extrême sensibilité de l'appareil* (mais sans aucune explication théorique).

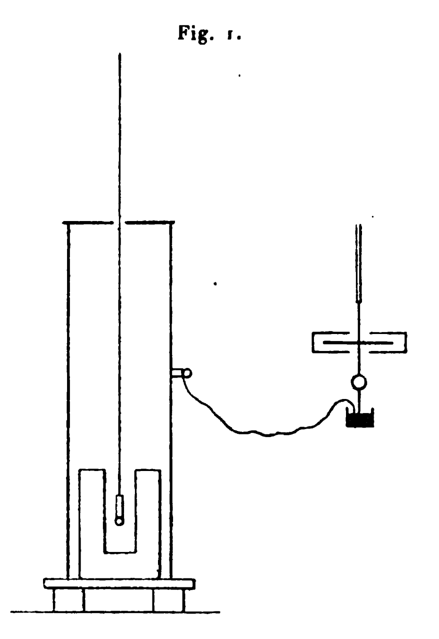
1. *Quantité d'électricité. Sa mesure.* — Tout corps ou portion de corps électrisé est dit contenir une certaine quantité d'*électricité positive* si l'électrisation est positive, une certaine quantité d'*électricité négative* si l'électrisation est négative. Ce n'est là qu'une définition de ce qu'on entend par *quantité d'électricité;* il ne faut pas confondre cette définition avec l'hypothèse des deux fluides électriques.

Considérons une enveloppe conductrice pouvant être complètement ou à peu près complètement close (cylindre de Faraday), bien isolée et communiquant avec l'aiguille d'un électromètre à quadrants, dont les quadrants pairs et impairs communiquent respectivement avec les pôles d'une pile, le milieu de celle-ci étant au sol. Introduisons dans le cylindre de Faraday un corps électrisé bien isolé, par exemple, par un fil de soie très fin, et fermons par un couvercle métallique tenu par un manche isolant l'ouverture qui a servi à introduire le corps (ce couvercle peut être percé d'un trou très fin livrant passage au fil). On constate que l'aiguille dévie dans un sens ou dans l'autre suivant que le corps introduit est électrisé positivement ou négativement, et que sa déviation reste constante quelle que soit la position qu'occupe le corps électrisé dans le cylindre. On peut sortir le corps électrisé du cylindre, l'y remettre quelque temps après, l'aiguille reprendra la même position; l'effet produit par le corps électrisé dans l'appareil étant toujours le même tant qu'il reste bien isolé, nous dirons que ce corps conserve *la même quantité d'électricité.* Nous voyons, en outre, par cette expérience, que l'indication de l'instrument est indépendante de la position de

la quantité d'électricité dans l'intérieur du cylindre. On peut constater, en outre, et c'est là un point important, que si l'on place dans le cylindre des corps conducteurs ou diélectriques quelconques, mais non électrisés, en y introduisant de nouveau le même corps électrisé toujours maintenu bien isolé, la déviation de l'aiguille redevient encore la même. Ainsi, quelle que soit la nature des corps conducteurs ou diélectriques qui séparent le corps électrisé des parois du cylindre, l'effet produit sur l'électromètre n'est pas modifié (1). Si l'on introduit dans le cylindre succes-

(1) Quoique l'expérience du cylindre de Faraday ait été répétée bien souvent, j'ai cru qu'il était bon de s'assurer que l'indication restait la même, quand le corps électrisé agit sur les parois du cylindre à travers

Fig. 1.



l'air ou à travers un autre diélectrique. A cet effet, j'ai placé au fond d'un cylindre de plus de 100cm de haut et de 25cm à 30cm de diamètre, une sorte de vase cylindrique en paraffine à parois très épaisses (5cm d'épaisseur environ) ayant 13cm de hauteur et 6cm de diamètre intérieur

sivement plusieurs corps chargés de la même électricité, l'aiguille de l'électromètre dévie chaque fois davantage; mais la déviation est encore indépendante de la position occupée par les différents corps électrisés dans le cylindre.

Ainsi l'indication de cet instrument ne dépend que des quantités d'électricité introduite et augmente avec celles-ci. Cela permet les définitions suivantes :

1° Deux corps qui, introduits successivement dans le même cylindre de Faraday, donnent la même déviation de l'aiguille sont dits contenir des quantités *égales* d'électricité.

2° Un corps B est dit contenir une quantité d'électricité n fois plus grande qu'un corps A, quand l'effet produit par B introduit dans le cylindre est le même que l'effet produit par n corps, contenant des quantités d'électricité égales à la quantité que contient A, placés simultanément dans le cylindre.

On passe aisément de là au cas où le rapport des quantité d'électricité est, non plus un nombre entier, mais un nombre fractionnaire ou incommensurable.

Comme les indications de l'électromètre se trouvent être proportionnelles aux quantités d'électricité ainsi définies, au moins tant que les déviations sont suffisamment petites, on a par là un moyen commode de mesurer le rapport de deux quantités d'électricité.

L'expérience montre, en outre, que, si deux corps électrisés A et B, l'un positivement A, l'autre négative-

---

(*fig.* 1); ce cylindre communiquait avec l'aiguille d'un excellent électromètre à quadrants isolés par de la paraffine (modèle de M. Boudréaux).

L'indication de l'électromètre restait la même quand le petit corps électrisé soutenu par un fil de soie était dans le haut du cylindre, c'est-à-dire agissait à travers l'air, ou quand il était placé dans la cavité du vase en paraffine où il agissait principalement à travers cette substance; elle était la même encore quand le vase de paraffine était ôté du cylindre.

ment B, sont introduits simultanément dans le cylindre, et s'il n'en résulte aucune déviation de l'aiguille, celle-ci ne déviera pas non plus si l'on introduit simultanément dans le cylindre un corps A' contenant n fois la quantité d'électricité positive que contient A et un corps B' contenant n fois la quantité d'électricité négative que contient B. Cela permet la définition suivante :

3° Deux corps électrisés, l'un positivement, l'autre négativement, sont dits contenir la même quantité d'électricité en valeur absolue, quand, introduits simultanément dans le cylindre de Faraday, il n'en résulte aucune déviation de l'aiguille.

Enfin, si l'on considère les quantités d'électricité positives ou négatives comme des grandeurs positives ou négatives, l'expérience montre que, en introduisant dans le cylindre de Faraday plusieurs corps électrisés, les uns positivement, les autres négativement, *l'indication de l'électromètre ne dépend que de la somme algébrique des quantités d'électricité introduites dans l'intérieur du cylindre.*

(L'expression de *charge électrique* sera employée comme synonyme de quantité d'électricité.)

2. *Loi de la conservation de l'electricité.* — Quand un système de corps électrisés est isolé au point de vue électrique, quels que soient les phénomènes physiques, chimiques, mécaniques, etc., dont le système est le siège, *la somme algébrique des quantités d'électricité qu'il renferme reste invariable.*

Cette loi fondamentale se démontre aisément en produisant les différents phénomènes à l'intérieur du cylindre de Faraday : la déviation de l'aiguille ne varie pas. (On peut, du reste, donner au cylindre des dimensions très vastes, de façon à y placer au besoin un opérateur.)

Il convient de développer dans un cours les nombreuses conséquences immédiates de cette loi.

3. *L'action d'une quantité d'électricité ne dépend pas de la nature du corps électrisé ni de la distribution de l'électricité dans un espace infiniment petit vis-à-vis de la distance à laquelle on considère l'action. Elle diminue rapidement quand la distance augmente.*

L'expérience permet aisément de constater cette loi, en faisant agir des corps A_1, A_2, A_3, ..., différents en nature, mais renfermant la même quantité d'électricité, sur des appareils sensibles B (pendule électrique, électroscope à feuilles d'or, conducteur communiquant avec l'aiguille d'un électromètre à quadrants), placés à une distance grande par rapport aux dimensions de ces corps A. En outre, un déplacement du corps électrisé A, de l'ordre de grandeur de ses dimensions, n'entraîne dans ce cas aucun changement dans les indications de l'appareil.

La diminution rapide de l'action quand la distance AB augmente est un fait qui, quoique banal, est utile à signaler.

4. *Champ électrique.* — Tout espace où se manifestent des forces électriques est un *champ électrique*.

Si différents petits corps électrisés A, A', ..., chargés positivement, sont placés successivement en un même point d'un champ électrique, on constate que la force électrique qui agit sur eux a même direction et même sens [1]. Cette direction et ce sens sont, par définition, la *direction* et le *sens* du champ au point considéré.

On constate aisément que, si l'on place un petit corps

---

[1] L'expérience peut se faire aisément au moyen de pendules électriques; on n'observe, il est vrai, que la direction et le sens de la composante horizontale de la force, mais il suffit d'établir que cette composante a même direction pour tous les corps placés au même point, pour en conclure qu'il en est ainsi de la force électrique elle-même, puisque cette propriété de la composante reste toujours exacte, quelle que soit l'orientation du système des corps électrisés qui produisent le champ.

chargé négativement en un point du champ, la force électrique qui agit sur lui a même direction que le champ, mais est de sens inverse.

En plaçant successivement en un même point d'un champ différents petits corps électrisés après avoir mesuré leur charge électrique par le cylindre de Faraday, on constate que *la force électrique qui agit sur eux est proportionnelle à leur charge électrique* (1). Le rapport constant qui existe entre la valeur f de la force électrique et la quantité m d'électricité qui est soumise à cette force est ce qu'on appelle l'*intensité du champ* au point considéré :

$$\varphi = \frac{f}{m},$$

d'où

$$f = m\varphi.$$

5. *Lignes de force. Tubes de force.* — (Définitions ordinaires.)

6. *Écrans électriques.* — Si la cavité d'une enveloppe conductrice fermée ne renferme aucun corps électrisé, le champ électrique a une intensité nulle en tous les points de la cavité.

Si la cavité renferme des corps électrisés, le champ en un point de la cavité a une valeur indépendante de la

(1) L'expérience peut se faire en mesurant la composante horizontale de la force, soit en employant la balance de torsion, soit plus simplement avec un pendule électrique dont on vise un point de la base du fil avec une lunette munie d'un micromètre pour mesurer le déplacement. Cette mesure, celle de la longueur du fil et celle du poids du pendule donnent aisément la valeur de la composante horizontale de la force électrique, en négligeant la valeur de la composante verticale vis-à-vis du poids, ce qui est toujours admissible si ce poids est un peu grand. On prouve ainsi que les composantes horizontales sont proportionnelles à m et il en est de même des forces elles-mêmes, puisqu'elles ont mêmes directions quel que soit le petit corps soumis à l'expérience.

nature et de la position des corps électrisés à l'extérieur de l'enveloppe.

(Expériences classiques. *Écrans électriques.*)

La propriété des enveloppes conductrices de former un écran électrique pourrait faire croire que les actions électriques ne se transmettent pas à travers les conducteurs. Il n'en est pas ainsi : les corps conducteurs ne forment écran que parce que les corps électrisés extérieurs A développent sur eux une électrisation par influence qui produit sur les corps intérieurs à l'enveloppe un effet exactement contraire à l'effet produit par les corps A ; aussi n'est-ce qu'après que cette électrisation par influence s'est produite, *quand il y a équilibre électrique*, que le conducteur enveloppe forme un écran. On peut s'en rendre compte en se servant comme enveloppe de corps très médiocrement conducteur, le verre non séché par exemple. Ainsi, en plaçant un électroscope à feuilles d'or sous une cloche de verre non desséchée et en approchant vivement un bâton de résine électrisée, on voit les feuilles diverger, mais la divergence diminue au bout d'un instant et finit par disparaître : ici il faut un temps appréciable pour que l'électrisation par influence arrive à l'état d'équilibre ; pour les corps très bons conducteurs comme les métaux, ce temps est si court qu'il est presque inappréciable. Ainsi les corps conducteurs transmettent parfaitement les actions électriques.

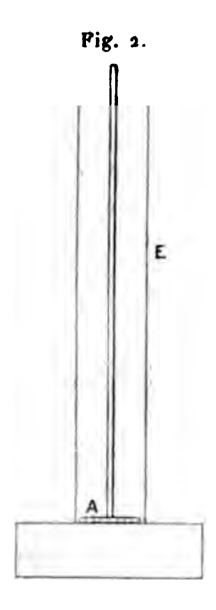
7. *La surface interne d'un conducteur creux n'est pas électrisée quand aucun corps électrisé n'existe dans la cavité.* — (Conséquence immédiate de la loi précédente. Expériences classiques.)

Si un corps conducteur électrisé A est introduit dans une enceinte conductrice qu'on referme ensuite, et si aucun autre corps électrisé n'existe dans la cavité, en

faisant toucher les parois de l'enceinte par le corps A, celui-ci, au moment du contact, fait partie de la paroi interne de l'enveloppe et par conséquent doit perdre son électricité. C'est ce qu'on constate, car le corps A retiré de l'enceinte n'est plus électrisé.

Cette propriété très importante n'est pourtant vraie en toute rigueur que si le corps conducteur A introduit est de même nature que la surface interne de l'enveloppe

Fig. 2.



conductrice. Si la matière de A et celle de l'enveloppe diffèrent, si, par exemple, l'enveloppe étant en cuivre, le corps A est en zinc, ce corps retiré de l'enceinte après le contact a une légère charge électrique, mais qui est absolument indépendante de la charge qu'il avait avant d'être introduit dans l'enveloppe et qui ne dépend que de la forme et de la position de A par rapport à l'enveloppe au moment où le contact cesse. Cette charge est toujours très faible et ce n'est qu'en se plaçant dans les conditions très

favorables, qui vont être indiquées, qu'on peut la mettre en évidence.

Prenons le corps A sous forme d'un disque plan en zinc, soutenu par un manche bien isolant et très long (*fig.* 2); appliquons le disque sur le fond plan d'une enveloppe cylindrique E en cuivre. En détachant bien normalement le disque de zinc à l'aide du manche isolant, le retirant du cylindre et en lui faisant toucher le bouton d'un électroscope à feuilles d'or, on constate que le disque de zinc est électrisé positivement, quelle que soit la nature de la charge qu'il avait avant d'être introduit dans le cylindre, quelle que soit aussi la charge électrique communiquée au cylindre E.

Si l'on répète cette expérience avec un disque A de même métal que le cylindre, on ne constate aucune charge après le contact.

8. *L'électrisation et le champ sont nuls à l'intérieur d'un conducteur homogène en équilibre électrique.* — Quel que soit le volume d'un conducteur homogène A, qui touche la paroi d'une enveloppe homogène de même nature que A, la surface de A et de l'enceinte n'est pas électrisée dans l'état d'équilibre. Il doit donc en être encore de même quand le corps A remplit complètement la cavité.

Considérons maintenant un corps conducteur homogène A; détachons du reste de la masse A′, par la pensée, une mince couche S de la partie superficielle; la surface de A′ n'est pas électrisée, d'après ce que nous venons de voir. Opérons sur A′, comme nous venons de le faire sur A en séparant, par la pensée, une mince couche superficielle S′ de la partie sous-jacente A″; A″ n'est pas électrisée à la surface. En continuant ainsi de suite, nous en conclurons qu'aucune partie interne du conducteur homogène A n'est électrisée, dans l'état d'équilibre électrique, bien entendu.

La surface extérieure d'un corps conducteur homogène formant une surface conductrice ne renfermant pas d'électricité à son intérieur, le champ électrique doit y être nul partout, d'après ce qui a été vu au n° 6.

Si le corps conducteur est hétérogène, formé, par exemple, d'une partie en cuivre et d'une partie en zinc, le raisonnement précédent ne nous permet plus de dire que, dans le voisinage immédiat de la surface de contact C du zinc et du cuivre, il n'y a pas d'électricité; au contraire, nous allons voir au paragraphe suivant que cette électrisation existe.

De même on ne peut plus dire que le champ électrique est nul dans le voisinage de la surface de contact C. Nous verrons plus loin l'importance de cette restriction.

9. *Forces pondéro-électriques.* — Nous venons de voir que deux plaques de métaux différents, appliquées l'une contre l'autre et séparées normalement, sont électrisées, l'une positivement, l'autre négativement. Il en est de même, du reste, de deux plaques de deux corps différents quelconques, conducteurs ou diélectriques. Comme ce n'est pas la séparation des plaques qui peut provoquer leur électrisation, celle-ci existe avant la séparation : *dans une région voisine de la surface de contact de deux substances différentes, il y a une double couche électrique positive sur l'un des corps, négative sur l'autre, ces deux couches étant égales en quantité*, d'après la loi de la conservation de l'électricité (1).

Mais l'expérience prouve que ces couches sont d'une

(1) Cette idée, énoncée par Helmholtz sous forme d'hypothèse, doit, à mon avis, être considérée comme une réalité physique. Non seulement elle ressort des expériences très simples indiquées dans le texte, mais elle est encore démontrée par un grand nombre d'expériences d'électrocapillarité (LIPPMANN, *Journ. de Phys.*, 1re série, t. III, p. 41 ; PELLAT, *Journ. de Phys.*, 2e série, t. VI, p. 374 ; KROUCHKOLL, *Journ. de Phys.*, 2e série, t. III, p. 303, et t. VIII, p. 472 et p. 519).

minceur extrême; si minces, en effet, que soient deux plaques de nature différente appliquées l'une contre l'autre, jamais cette électrisation ne pénètre toute l'épaisseur de la plaque au point d'être sensible sur les faces qui ne sont pas au contact.

Ce phénomène remarquable ne peut tenir qu'à une action dissemblable des deux matières différentes sur ce qui a été appelé l'électricité; il met donc en évidence une action de la matière sur l'électricité, comme le montre aussi la lenteur avec laquelle l'électrisation par influence se produit dans les corps médiocrement conducteurs.

On appelle forces *pondéro-électriques* ces actions de la matière sur l'électricité. Mais, en outre, on voit que l'action de la matière sur l'électricité n'est sensible qu'à une distance extrêmement petite, comparable à l'épaisseur de la couche électrique double de contact. Cela est bien d'accord avec le fait que, dès que la distance est sensible, l'action d'un corps électrisé sur un autre ne dépend plus que de la quantité d'électricité qu'il renferme ainsi que de la manière dont celle-ci est distribuée, mais non de la nature du corps électrisé (n° 3).

J'appellerai *sphère d'action* la sphère de très petit rayon telle qu'une quantité de matière placée en son centre n'a plus d'action sensible sur l'état d'électrisation des régions situées en dehors de la sphère.

Remarquons que l'électrisation superficielle d'un conducteur est toujours compliquée de la couche électrique double qui existe au contact de ce conducteur et du diélectrique qui l'entoure; mais la somme algébrique des quantités d'électricité positive et négative de la couche double étant nulle, je ferai toujours abstraction de cette couche, à moins que le contraire ne soit expressément indiqué.

Quant à l'épaisseur de la couche électrique superficielle qui recouvre un conducteur (épaisseur de la région superficielle électrisée), on sait qu'elle est extrêmement

petite; elle doit être aussi de l'ordre de grandeur du rayon de la sphère d'action de la matière (¹).

10. *Loi de Faraday. — La quantité d'électricité* M, *qui se développe, par influence, sur la surface interne d'une enceinte conductrice fermée, est égale et de signe contraire à la somme algébrique* M' *des quantités d'électricité contenues à l'intérieur de l'enceinte.*

L'expérience démontre directement cette loi : on place dans une enceinte conductrice A, qu'on referme ensuite, des corps électrisés quelconques; on met l'enceinte en communication avec le sol, celle-ci étant dans une pièce ne renfermant aucun autre corps électrisé; les parois de la pièce, étant conductrices, forment une enveloppe fermée et, dans ces conditions, l'enceinte A, comme on l'a vu, perd toute électricité à sa surface extérieure; elle ne peut donc être électrisée qu'à sa surface interne; on place enfin l'enceinte A et son contenu dans un cylindre de Faraday, l'électromètre n'indique aucune déviation. On a donc

$$M + M' = 0,$$

d'où

$$M = -M'.$$

11. *Potentiel.* — Supposons qu'un petit corps électrisé M, possédant une charge électrique invariable *m*, voyage d'un point A à un point B d'un champ électrique en traversant un ou plusieurs diélectriques électrisés ou

(¹) Je ferai remarquer qu'admettre l'existence possible d'une couche électrique double de contact, même en dehors des raisons données dans le texte, qui en montrent l'existence, n'est pas faire une hypothèse, car le cas où la couche double est nulle est un cas particulier de celui où elle existe pour les déductions qu'on peut tirer de cette idée. Ce serait, au contraire, faire une hypothèse, et une hypothèse invraisemblable, que d'admettre que la couche double n'existe jamais. Pour la même raison, il n'y a rien d'hypothétique dans l'idée de la sphère d'action.

non à la même température, l'équilibre électrique existant ([1]). La force électrique, qui agit sur M, accomplit un certain travail. Considérons le cas où le point B se confond avec le point A, c'est-à-dire le cas où M décrit une ligne fermée. Supposons qu'à chaque instant la force électrique f, agissant sur M, soit équilibrée par une force F extérieure au système formé par le corps M et les corps qui constituent le champ électrique, de façon que le travail de la force électrique f soit égal et de signe contraire au travail de la force extérieure F. Comme d'une part, dans ces conditions, le mouvement du point M n'entraîne aucune modification chimique du système, aucune variation de l'énergie chimique, par conséquent, comme, d'autre part, toutes les parties sont à la même température, les deux principes de la Thermodynamique nous indiquent que le système ne peut pas avoir fourni du travail extérieur : ce travail de la force extérieure F ne peut pas être négatif, quand M est revenu à son point de départ. Il ne peut pas être positif non plus, car il suffirait de faire voyager le point M en sens exactement inverse pour que la force F accomplisse un travail négatif, ce qui est impossible, d'après ce que nous venons de voir. Donc le travail de la force F et, par conséquent, le travail de la force électrique f sont nuls, quand le point M est revenu à son point de départ. Ainsi, dans un champ en équilibre, les forces électriques nous apparaissent avec ce caractère de fournir un travail nul sur un point électrisé, quand celui-ci décrit une ligne fermée.

Il doit encore en être de même quand le point électrisé traverse des conducteurs de la nature de ceux qui

---

([1]) Je ne définirai ici le potentiel que dans le cas de l'équilibre électrique. Dans le cas où il n'y a pas équilibre, les forces électriques, qui agissent sur un corps électrisé, ne dérivent pas d'un potentiel en général; il y a donc lieu de préciser ce qu'on entend alors par *potentiel;* pour les lois d'Ohm, en particulier, cela ne présente pas de difficulté.

se trouvent dans une pile hydro-électrique ou des corps à des températures différentes, quoique, par suite des actions de la matière sur l'électricité, la totalité des forces (électriques et pondéro-électriques) n'aient pas accompli forcément un travail nul, quand le point M est revenu à son point de départ; la variation possible d'énergie chimique du système ou l'inégalité de température, ne nous permettant plus la conclusion que nous avons tirée plus haut de l'application des deux principes de la Thermodynamique.

Puisque le travail des forces électriques (seules et non l'ensemble du travail des forces électriques et pondéro-électriques) est nul, quand le corps électrisé M revient à son point de départ, il en résulte immédiatement que, si le point de départ A ne se confond plus avec le point d'arrivée B, le travail W des forces électriques agissant sur M ne dépend que de la position des points A et B, et non du chemin décrit par M pour aller de A à B. D'ailleurs, pour un même trajet, la force électrique est à chaque instant proportionnelle à la charge m du point M; il en est donc de même du travail W. Par conséquent, le quotient $\frac{W}{m}$ (m portant avec lui son signe) ne dépend que de la position des deux points A et B dans le champ, et ne dépend plus du corps électrisé, qui voyage entre A et B, d'où la définition suivante :

On appelle *différence de potentiel de deux points* A *et* B *d'un champ électrique le quotient* $\frac{W}{m}$ *du travail* W *des forces électriques (seulement), agissant sur un point* M *ayant une charge m, à cette charge, quand le point* M *voyage de* A *à* B.

Si, en allant de A à B, $\frac{W}{m}$ est une grandeur positive, le potentiel de A sera dit plus élevé que le potentiel de B.

Si l'on prend conventionnellement, comme potentiel

zéro, le potentiel d'un point déterminé du champ (¹), le potentiel des autres points est, dès lors, parfaitement déterminé. En appelant V_1 et V_2 les potentiels de deux points A et B, on a, d'après la définition même, pour l'excès $V_1 - V_2$ de potentiel de A sur B,

$$\frac{W}{m} = V_1 - V_2,$$

d'où

$$W = m(V_1 - V_2).$$

12. *La différence de potentiel est nulle à l'intérieur d'un conducteur homogène en équilibre électrique.* — Puisque le champ est nul en tout point de l'intérieur d'un conducteur homogène en équilibre électrique, la force électrique qui pourrait agir sur un point électrisé voyageant à l'intérieur du conducteur est nulle; il en est de même de son travail W et, par conséquent, de la différence de potentiel $\frac{W}{m}$ entre deux points quelconques de l'intérieur du conducteur. Le potentiel ne peut varier qu'à partir de la surface du conducteur.

Dans un cours, on doit insister sur cette propriété remarquable, qui fait toute l'importance expérimentale de la notion de potentiel.

Mais, dans le cas d'un conducteur hétérogène, formé de cuivre et de zinc, par exemple, nous ne pouvons plus affirmer *a priori* que le cuivre est au même potentiel que le zinc. A la surface de contact des deux conducteurs

(¹) On a souvent l'habitude de prendre, comme potentiel zéro, le potentiel du sol. Cette convention n'introduit presque aucune simplification, et elle est plus dangereuse qu'utile, parce que si l'on peut négliger les différences de potentiel des divers points du sol, par rapport aux grandes différences de potentiel qui donnent des étincelles, il n'est plus permis de le faire vis-à-vis des différences de potentiel de l'ordre de celles qui existent dans les piles.

existe, comme nous l'avons vu, une mince région, où le champ électrique n'est pas nul nécessairement. Si donc un point électrisé allait du cuivre au zinc, en traversant cette région, il serait soumis à une force électrique qui peut accomplir un petit travail W, d'où une différence de potentiel $\frac{W}{m}$ entre le point de départ (cuivre) et le point d'arrivée (zinc). Nous allons rappeler au paragraphe suivant comment l'expérience révèle ces différences de potentiel de deux conducteurs au contact.

Mais, *a priori*, on peut dire que, si elles existent, la différence de potentiel doit dépendre uniquement de la nature des deux conducteurs en présence, puisque les conducteurs formant écran électrique, la distribution de l'électricité et le champ dans la région du contact ne peuvent dépendre que de la nature des deux conducteurs et qu'il en sera de même du quotient $\frac{W}{m}$ du travail W par la charge m du point électrisé. C'est bien ce que prouve l'expérience, comme nous allons le rappeler.

13. *Différence de potentiel obtenue par les piles.* — Faisons communiquer les deux pôles d'une pile d'un grand nombre (une centaine, par exemple) d'éléments identiques montés en tension avec deux plateaux métalliques, de même nature que les pôles, par des fils de même nature aussi, de façon que les plateaux soient au même potentiel respectivement que chacun des pôles. Prenons ces plateaux parallèles entre eux et à une petite distance (2^{cm} ou 3^{cm}, par exemple).

Dans ces conditions, si nous introduisons un très petit corps électrisé, suspendu à un fil de cocon entre les plateaux ([1]), on voit que ce petit corps est soumis à une

([1]) Cette disposition expérimentale est à peu près celle réalisée dans l'électromètre de Hankel.

force électrique; la direction du fil indique une force normale aux plateaux et toujours dirigée dans le même sens, quelle que soit la position du corps électrisé. Par conséquent, si ce corps voyage d'un plateau à l'autre, suivant une ligne de force, par exemple, la force électrique accomplira un certain travail W : une différence de potentiel $\left(\frac{W}{m}\right)$ existe donc entre les deux plateaux, et la même différence de potentiel existe entre les deux pôles de la pile.

Comme ces deux pôles sont réunis à l'intérieur de la pile par une série de conducteurs homogènes, mais de nature différente, que chacun de ces conducteurs homogènes a le même potentiel dans toute son étendue, il faut que, en passant d'un conducteur à un conducteur de nature différente en contact avec lui, il y ait un saut dans la valeur du potentiel.

Chacun des éléments étant, par hypothèse, identique, et ces différences de potentiel au contact ne pouvant dépendre que de la nature des conducteurs en présence, comme on l'a vu au paragraphe précédent, la différence de potentiel entre les deux pôles d'un même élément doit être la même, quelle que soit la position de l'élément dans la pile; en la désignant par e, la différence de potentiel entre les pôles extrêmes d'une pile de n éléments identiques associés en tension est ainsi égale à ne.

On a donc, avec une pareille pile, le moyen d'obtenir des différences de potentiel variant comme des nombres entiers, quelconques du reste.

Chargeons l'aiguille d'un électromètre à quadrants par le pôle d'une pile A, dont l'autre est au socle de l'instrument; faisons respectivement communiquer les quadrants pairs et impairs avec chacun des pôles d'une pile B par des fils de même nature, le milieu de cette pile B communiquant avec le socle de l'instrument; nous constaterons

une déviation de l'aiguille d'autant plus grande que le nombre des éléments mis en tension dans la pile A ou dans la pile B est plus grand. Si ces éléments sont identiques entre eux, nous savons que les quadrants pairs et impairs, étant respectivement au même potentiel que les pôles de la pile B, présentent entre eux une différence de potentiel proportionnelle au nombre n des éléments de B. Or, si la déviation de l'aiguille reste faible, nous trouvons que celle-ci est proportionnelle à cette différence de potentiel et change de sens avec elle. Cet instrument fournit donc le moyen de mesurer une différence de potentiel quelconque, pourvu qu'elle ne soit pas trop grande.

L'électromètre à quadrants permet d'établir que la différence de potentiel entre les pôles d'un élément ne dépend pas de sa forme géométrique, mais seulement de la matière des conducteurs en contact, comme cela résulte de la remarque faite à la fin du dernier paragraphe.

Celui des deux pôles d'une pile qui a le potentiel le plus élevé est appelé *pôle positif*. La première disposition expérimentale permet, en mettant un petit corps chargé positivement entre les plateaux, de voir aisément celui qui est au plus haut potentiel et de constater par là quel est le pôle positif de la pile. On pourra ensuite se servir plus commodément de l'électromètre à quadrants pour cet usage, après avoir constaté une fois pour toutes le sens de la déviation de l'aiguille avec le sens de la différence de potentiel des quadrants.

14. *Loi des tensions de Volta.* — Énoncé ordinaire; vérification directe par un électromètre.

Elle n'est rigoureusement vraie que si les métaux sont à la même température. On peut aisément montrer, dans un cours, avec une pile Clamond et un électromètre à quadrants, son inexactitude quand la température n'est pas uniforme; on insistera sur les conséquences de cette loi.

15. *Faiblesse des différences de potentiel au contact. Leur généralité.* — La différence de potentiel de deux conducteurs en contact est toujours extrêmement petite, même vis-à-vis de celle qui doit exister entre les feuilles d'or et le socle métallique d'un électroscope, pour avoir une divergence visible, puisqu'on n'obtient celle-ci qu'avec une pile de 300 à 400 éléments en tension.

Il est fort probable, mais difficile à établir expérimentalement, qu'un saut de potentiel, très faible aussi du reste, existe entre deux corps quelconques (conducteurs ou diélectriques) en contact.

Mais ces différences de potentiel au contact peuvent presque toujours être négligées; elles ne prennent d'importance que dans certains cas, celui des piles, par exemple. Je les négligerai, dans la suite, à moins que le contraire ne soit expressément indiqué.

16. *Surfaces équipotentielles. — Les lignes de force sont normales aux surfaces équipotentielles.* — Définitions et démonstrations ordinaires. Direction du champ normale à la surface d'un conducteur.

17. *Relation entre l'intensité du champ et le potentiel.* — En comptant la longueur e sur une ligne de force, la différence de potentiel dV entre deux points infiniment voisins de cette ligne est donnée, d'après la définition de la différence du potentiel, par

$$m\varphi\, de = -m\, dV,$$

d'où

$$\varphi = -\frac{dV}{de};$$

le champ est tourné du côté où le potentiel décroît : son intensité φ est égale à la valeur absolue de la dérivée du potentiel par rapport à la longueur comptée sur une ligne de force.

On en déduira, par les méthodes ordinaires, les relations

$$X = -\frac{\partial V}{\partial x}, \qquad Y = -\frac{\partial V}{\partial y}, \qquad Z = -\frac{\partial V}{\partial z},$$

qui donnent les composantes X, Y, Z du champ parallèles aux trois axes de coordonnées.

18. *Densités électriques.* — Si l'on applique un *plan d'épreuve* sur la surface d'un conducteur électrisé, de façon que celui-ci se moule exactement sur cette surface, il n'y a pas d'électricité au-dessous de ce petit disque métallique. En détachant normalement le plan d'épreuve, celui-ci emporte une certaine quantité d'électricité mesurable par le cylindre de Faraday. Si l'épaisseur du plan d'épreuve est assez faible pour ne pas faire une saillie appréciable quand il est appliqué sur le conducteur, on trouve que la quantité d'électricité qu'il emporte quand il est placé dans les mêmes conditions ne dépend pas de son épaisseur. Par définition, cette quantité d'électricité est celle qui existait sur la partie du conducteur recouverte par le plan d'épreuve.

Distribution de l'électricité étudiée expérimentalement.

Définition ordinaire de la *densité électrique superficielle* qui sera habituellement représentée par la lettre μ : $\mu = \lim \frac{m}{s}$ quand le périmètre de s tend vers zéro en comprenant toujours le point considéré.

Un diélectrique peut être électrisé dans son intérieur.

Si l'on détache un petit volume du diélectrique et qu'on le porte dans le cylindre de Faraday, on pourra mesurer la charge électrique de cette portion du diélectrique.

Définition habituelle de la *densité électrique cubique,* qui sera habituellement représentée par la lettre ρ : $\rho = \lim \frac{m}{v}$ quand la surface qui limite v tend vers zéro en englobant toujours le point considéré.

19. *Tension électrique.* — En traversant la surface de séparation d'un conducteur et d'un diélectrique, le champ passe rapidement d'une valeur nulle à une valeur finie. La couche électrique qui se trouve dans cette région est soumise à une force ayant la direction du champ, c'est-à-dire normale à la surface de séparation. Il sera établi plus loin théoriquement que cette force est toujours tournée vers le diélectrique; c'est-à-dire qu'elle tend à déplacer la surface du conducteur vers l'extérieur; c'est ce qui est prouvé surabondamment par l'expérience.

Expérience de la bulle de savon qui se gonfle; expérience plus facile à répéter avec un sac de mousseline très molle. C'est la résultante de ces *forces de tension* qui déplace un conducteur mobile dans un champ électrique. Définition ordinaire de la *valeur de la tension en un point* du conducteur; je la désignerai par la lettre τ : $\tau = \lim \frac{f}{s}$ quand le périmètre de s tend vers zéro en comprenant toujours le point considéré.

20. *Principe d'action de milieu.* — Si, renonçant à l'idée des forces à distance, on envisage les phénomènes électriques comme dus à des actions de milieu, il apparaît clairement qu'une grandeur électrique (densité, tension, etc.) ne doit dépendre que de la nature du milieu et de la valeur du champ électrique au point considéré et dans son voisinage immédiat. Autrement dit, si, dans un cas particulier, on a trouvé la relation qui lie une grandeur à la valeur du champ et à la valeur de quelques-unes de ses dérivées par rapport aux axes de coordonnées, cette relation est applicable toutes les fois que le milieu a la même nature dans le voisinage du point considéré, quand même, au loin, l'état du champ ou du milieu serait tout différent; la relation est générale.

Ce principe est, du reste, vérifié par l'exactitude de toutes ses conséquences. Il est précieux en ce qu'il permet

de généraliser les relations obtenues dans des cas particulièrement simples.

Je vais en faire tout de suite une application aux phénomènes qui se produisent à la surface de séparation d'un conducteur et d'un diélectrique. En traversant la région électrisée très mince qui se trouve à cette surface de séparation, le champ passe très rapidement d'une valeur nulle à une valeur finie; l'intensité ψ du champ en un point P du diélectrique situé à la limite de cette couche électrique (je conserverai toujours à ψ cette signification, en réservant φ pour l'intensité du champ en un point quelconque) doit être liée à la densité superficielle μ, au voisinage immédiat de P, par une relation qui ne peut dépendre que de la nature du diélectrique et du conducteur, car ces conditions étant les mêmes, si ψ a la même valeur, μ doit avoir aussi la même valeur, quand même, dans les deux cas considérés, la forme de la surface conductrice ne serait pas la même, ainsi que la nature et la position des corps électrisés qui constituent le champ. J'en dirai exactement autant de la valeur de la tension τ dans le voisinage immédiat de P; cette grandeur doit être liée à ψ ou à μ par une relation qui ne peut dépendre que de la nature du diélectrique et du conducteur. Il suffit donc de se placer dans un cas particulier pour trouver les relations générales qui lient ψ, μ et τ.

21. *Principe de la superposition des états électriques.* — On a toujours admis jusqu'ici comme évident, dans la théorie des phénomènes électrostatiques, que la force électrique qui s'exerce sur un point électrisé A est la résultante des forces que produiraient sur A les divers points électrisés du champ s'ils existaient seuls. Au fond, cette proposition n'est pas évidente *a priori* ni vérifiable directement, et ce n'est que l'exactitude de ses conséquences qui permet de l'admettre : c'est un principe.

Je remplacerai celui-ci par un autre principe équivalent pour les conséquences que j'en tirerai, préférable à mon avis, parce qu'il peut se prêter à une vérification expérimentale directe.

Considérons un espace soustrait à toute action électrique extérieure placé, par exemple, à l'intérieur d'une enceinte conductrice, et supposons qu'il s'y trouve successivement divers états électriques qui peuvent être identiques ou différer l'un de l'autre en ce que les charges électriques ne sont pas les mêmes pour les conducteurs ou les diélectriques, ces corps étant toujours les mêmes en nature et occupant les mêmes positions; si f_1, f_2, f_3, ... sont les forces électriques que produisent isolément ces divers états sur une même quantité d'électricité m placée en un même point A du champ, *la force f agissant sur la quantité m d'électricité placée en* A *est la résultante des forces f_1, f_2, f_3, ... si l'on vient à placer en chaque point du champ la somme algébrique des quantités d'électricité qui s'y trouvaient dans chacun des états électriques précédents.* Pour abréger, cette opération sera appelée la *superposition des états électriques composants.*

La valeur du champ étant la force qui agit sur l'unité d'électricité placée au point considéré, celle-ci sera, dans l'état de superposition, la résultante (ou somme géométrique) des valeurs du champ dans chacun des états composants.

Grâce à ce principe, il résulte immédiatement de la définition du potentiel et du théorème que le travail de la résultante des forces appliquées en un même point est égal à la somme des travaux des composantes, que la différence de potentiel entre deux points d'un champ est, dans l'état de superposition, la somme algébrique des différences de potentiel entre les mêmes points dans chacun des états composants.

Si l'on superpose n états électriques identiques, les

charges, les densités, les intensités du champ et les différences de potentiel sont multipliées par n.

22. *Principe des modifications infiniment lentes.* — Le principe que je désigne ainsi est le suivant :

Si l'on vient à déformer infiniment lentement un système électrisé (comprenant des conducteurs et des diélectriques) *de température uniforme, de façon que chaque partie homogène des conducteurs conserve la même charge, ou s'il vient à se produire un transport infiniment lent d'électricité entre conducteurs homogènes et de même nature, aucune quantité de chaleur n'est créée ni détruite dans le système.* J'entends par là que, pour conserver à chaque partie sa température, il ne faut ni lui enlever de chaleur ni lui en fournir.

Je regarderai ce principe, très souvent admis implicitement dans les théories de l'électricité, comme démontré expérimentalement [1].

Ces phénomènes de déformation ou de décharge infiniment lents ne font donc pas varier l'énergie calorifique du système.

23. *Relation entre la densité superficielle μ et le champ ψ dans le voisinage d'un conducteur.* — Comme on l'a vu (au n° 20), il suffit de se placer dans un cas particulier pour obtenir la relation générale entre μ et ψ. Pour

---

(1) Pour les corps conducteurs, il n'y a aucun doute sur l'exactitude du principe, car une déformation infiniment lente ou une décharge infiniment lente fera mouvoir dans le conducteur homogène, à température uniforme, une quantité d'électricité finie, mais avec une force électromotrice infiniment faible, et la loi de Joule nous apprend que la quantité de chaleur créée est infiniment petite. Pour les diélectriques, les expériences manquent, en réalité; mais, comme il n'y a pas de déplacement des charges électriques à leur intérieur par les déformations infiniment lentes et que tout doit se borner à des modifications infiniment lentes dans leur constitution élastique, il est extrêmement vraisemblable que l'expérience donnera le résultat négatif indiqué.

cela, considérons une sphère conductrice homogène A placée à l'intérieur d'une enceinte conductrice homogène dont la surface interne B est une sphère concentrique à la première; supposons qu'un diélectrique homogène non électrisé, mais quelconque du reste, remplisse l'espace laissé entre les deux surfaces sphériques. Comme la sphère extérieure forme un écran électrique parfait, la distribution de l'électricité sur les surfaces A et B n'est en rien influencée par les phénomènes extérieurs et, par raison de symétrie, la densité superficielle est la même en tous les points d'une même surface sphérique A ou B. Si M est la charge de la surface A, la charge de B est — M. En appelant r_1 et r_2 les rayons des deux sphères, les densités superficielles μ_1 et μ_2 sont données par

$$(1) \qquad \mu_1 = \frac{M}{4\pi r_1^2}, \qquad \mu_2 = -\frac{M}{4\pi r_2^2}.$$

Quelle que soit la valeur absolue de M, il y aura équilibre électrique (le cas où M est assez grand pour qu'une étincelle éclate entre les deux surfaces conductrices étant écarté). Si donc on superpose n états électriques identiques entre eux, les densités superficielles en chaque point sont multipliées par n; étant égales en tous les points d'une même surface sphérique, il y a encore équilibre. La valeur ψ du champ dans le diélectrique au point P, situé à la limite de la couche électrique qui recouvre l'un des deux conducteurs, étant multipliée par n (n° 21), comme la densité superficielle au point voisin du conducteur, cette densité μ est proportionnelle à l'intensité ψ du champ en A; on a donc

$$(3) \qquad \psi = h\mu,$$

h étant un coefficient qui ne peut dépendre, d'après le principe d'action du milieu, que de la nature du diélectrique, de la nature du conducteur, ainsi, bien entendu, que du choix des unités pour évaluer μ et ψ.

On sait d'ailleurs que la direction du champ en A est normale à la surface du conducteur, puisque celle-ci est une surface équipotentielle. Voyons quel est le sens de ce champ. Pour cela, considérons deux plans conducteurs, parallèles indéfinis, séparés par un diélectrique non électrisé, portés à des potentiels différents; les densités électriques sur les faces en regard de ces plans sont égales et de signes contraires. Ce système est, en effet, un cas particulier du système des deux surfaces sphériques, celui où, l'épaisseur $\varepsilon = r_2 - r_1$ du diélectrique restant constante, les rayons de courbure deviennent infinis; or, dans ce cas, les relations (1) donnent

$$\lim \frac{\mu_1}{\mu_2} = -\lim \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 = -\lim \left(1 + \frac{\varepsilon}{r_1}\right)^2 = -1.$$

Dans le système des deux surfaces sphériques, par raison de symétrie, les lignes de forces étaient les rayons des sphères; ici, les lignes de forces sont donc des droites perpendiculaires aux plans conducteurs.

On a vu (n° 13) que l'expérience prouve aisément que, sur une de ces lignes de forces, le sens du champ est tourné toujours du même côté quand on va d'un des conducteurs à l'autre. Du reste, le plateau positif, repoussant un petit corps positivement électrisé, tandis que le plateau négatif l'attire, ce sens du champ est tourné du plateau positif vers le plateau négatif.

Ainsi, dans ce cas, tout près de la surface conductrice où la densité est positive, le sens du champ est tourné vers l'extérieur de la surface; tout près de la surface conductrice négativement électrisée, le sens du champ est tourné vers l'intérieur de la surface. En vertu du principe de l'action de milieu, il en sera toujours ainsi.

24. *Relation entre la tension électrique et la densité superficielle.* — Le champ étant tourné vers l'extérieur

d'un conducteur positivement électrisé et vers l'intérieur d'un conducteur négativement électrisé, il en résulte que la tension électrique est, dans les deux cas, tournée vers l'extérieur du conducteur, comme l'expérience le montre aisément du reste (n° 19).

Pour trouver la relation générale qui lie la valeur de la tension τ à la densité superficielle μ au point correspondant du conducteur, il suffit de se placer dans un cas particulier (n° 20). Pour cela, je vais reprendre la considération de deux plans conducteurs parallèles indéfinis, homogènes et de même nature, séparés par un diélectrique homogène non électrisé. La densité μ étant proportionnelle à la différence de potentiel V des deux plans conducteurs et la même en tous les points, la charge M, d'une étendue quelconque S du plan, est donnée par

$$M = S\mu = CV, \tag{1}$$

C étant un facteur indépendant de V et proportionnel à S (*capacité*). D'autre part, la valeur de la tension τ étant aussi la même en tous les points, la force électrique F, qui sollicite une étendue S de la surface d'un des plateaux, est donnée par

$$F = S\tau. \tag{2}$$

Si les plans conducteurs, au lieu d'être indéfinis, sont limités, mais sont de surfaces égales S et de dimensions linéaires infiniment grandes vis-à-vis de leur distance, les relations (1) et (2) s'appliquent encore, M représentant la totalité de la charge de l'un des plateaux et F la force qui l'attire normalement vers l'autre, en ne négligeant que des quantités infiniment petites, qui tiennent à ce que, sur les bords des plateaux, ni μ, ni τ n'ont la valeur qu'elles ont loin des bords.

Puisque le champ dans le diélectrique est tourné du

plateau positif vers le plateau négatif, le premier est à un potentiel plus élevé que le second.

Imaginons qu'un petit corps A prenne au plateau positif une quantité d'électricité dq infiniment petite vis-à-vis de sa charge totale M et la transporte sur le plateau négatif, la force électrique qui agit sur A pendant son voyage accomplit un travail positif dT donné par

$$(3) \qquad dT = V dq.$$

Mais, en vertu de (1), il vient

$$(4) \qquad dq = -dM = -C dV;$$

d'où

$$(5) \qquad dT = -CV dV.$$

Supposons cette opération répétée jusqu'à décharge complète des plateaux; le travail total des forces électriques agissant sur les corps A qui ont transporté l'électricité est fourni par l'intégration de la relation (5), c'est-à-dire par

$$(6) \qquad T = +\frac{1}{2} CV_0^2,$$

en appelant V_0 la différence de potentiel initiale.

Si une force extérieure a fait constamment équilibre à la force électrique agissant sur les corps A pendant le transport de l'électricité, cette force extérieure a accompli un travail $W = -T = -\frac{1}{2} CV_0^2$; le système a ainsi fourni par sa décharge le travail extérieur $(-W)$; du reste, son énergie calorifique n'ayant pas varié (n° 22), l'énergie totale a diminué d'autant $\left(\frac{1}{2} CV_0^2\right)$

Ainsi le système chargé possède sur le système déchargé un excès d'énergie égal à $\frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} MV = \frac{1}{2} \frac{M^2}{C}$, en désignant par M la charge, par V la différence de potentiel

des plateaux et par C la capacité. Cet excès d'énergie est appelé *l'énergie électrique*. Cette notion sera généralisée plus loin, mais il était nécessaire de la donner dans ce cas particulier pour établir la relation entre τ et μ.

Supposons maintenant que, les plateaux étant chargés, on s'oppose à leur attraction par une force extérieure de valeur $S\tau$ par conséquent. Les plateaux étant isolés et l'un d'eux restant fixe, si l'autre s'écarte d'une quantité *de*, la force extérieure qui agit sur lui accomplit un travail $S\tau de$. Ce travail augmente l'énergie du système d'une quantité égale; or il n'y a que l'énergie électrique qui peut ainsi varier, puisque l'énergie calorifique reste la même (n° 22); on a donc, en remarquant que M est constant,

$$S\tau\, de = -\frac{1}{2}\frac{M^2}{C^2}\, dC, \tag{7}$$

d'où

$$\tau = -\frac{1}{2}\frac{M^2}{SC^2}\frac{dC}{de} = -\frac{1}{2}\frac{S}{C^2}\frac{dC}{de}\mu^2. \tag{8}$$

Les quantités S, C et $\frac{dC}{de}$ étant indépendantes de μ, on voit que τ est proportionnel à μ^2; en posant

$$k = -\frac{1}{2}\frac{S}{C^2}\frac{dC}{de}, \tag{9}$$

on peut donc écrire

$$\tau = k\mu^2. \tag{10}$$

En vertu du principe d'action de milieu (n° 20), k ne peut dépendre que de la nature du diélectrique et du conducteur, et non de la forme de ce conducteur, ni des autres corps électrisés du champ.

Il existe évidemment une relation entre les coefficients h et k; cherchons cette relation.

On tire de (9)

$$(11) \qquad -\frac{dC}{C^2} = \frac{2k}{S}\,de.$$

Comme $\frac{2k}{S}$ est une quantité indépendante de la distance e du plateau, on a, par intégration,

$$(12) \qquad \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) = \frac{2k}{S}\left(e - e_0\right).$$

Or, si la distance e_0 des plateaux tend vers zéro, la quantité $C_0 = \frac{M}{V}$ tend vers l'infini, car le numérateur M restant fixe, et le champ φ restant fini dans le diélectrique, la différence de potentiel V tend vers zéro avec la distance des plateaux. La relation (12) devient donc

$$(13) \qquad \frac{1}{C} = \frac{2ke}{S}$$

ou

$$C = \frac{S}{2ke}.$$

Or,

$$(14) \qquad \mu = \frac{M}{S} = \frac{CV}{S} = \frac{V}{2ke}.$$

Si la distance e des plateaux est assez petite pour qu'on puisse considérer le champ φ comme constant entre ceux-ci, on a

$$\psi = \varphi = \frac{V}{e},$$

d'où

$$(15) \qquad \mu = \frac{\psi}{2k}$$

ou

$$\psi = 2k\mu.$$

Comme on a $\psi = h\mu$, il en résulte

$$(16) \qquad h = 2k.$$

25. *Généralisation des relations précédentes dans le cas d'un diélectrique électrisé.* — Les trois relations $\psi = h\mu$, $\tau = k\mu^2$ et $h = 2k$ ont été démontrées dans le cas où le diélectrique n'est pas électrisé à partir du point P, situé à la limite de la couehe électrique, point P où l'on considère le champ ψ. On peut se demander si elles subsistent encore avec les mêmes valeurs de h et de k quand le diélectrique est électrisé au delà du point P; nous allons voir qu'il en est ainsi.

Je m'appuierai, pour cette démonstration, sur ce fait qu'une couche électrique sphérique et uniforme est sans action sur un point électrisé placé à son intérieur. On le voit aisément en considérant le cas d'un conducteur sphérique creux. Si aucun corps électrisé n'est placé dans la cavité, le champ électrique y est nul, comme nous le savons, quelle que soit la charge de la sphère et quelque mince que soit la paroi de ce conducteur. Or, si la sphère est à l'infini de tout corps électrisé, d'une part le champ dans l'intérieur est dû uniquement à la charge de la sphère, d'autre part, celle-ci est uniformément distribuée. En vertu de la loi établie au n° 3, si la même quantité d'électricité était distribuée uniformément sur une sphère diélectrique, elle produirait encore le même effet, c'est-à-dire un champ nul en tout point de son intérieur.

Revenons maintenant à la considération de deux surfaces conductrices sphériques concentriques séparées par un diélectrique homogène. Sans changer la charge de la sphère intérieure, supposons que le diélectrique soit électrisé de façon que la densité électrique cubique soit la même à une même distance du centre des sphères, autrement dit, soit électrisé en couches sphériques uniformes. La distribution de l'électricité sur la sphère conductrice intérieure ne sera pas modifiée par raison de symétrie et la densité superficielle μ conservera la même valeur. D'ailleurs, la couche électrique sur la surface interne de

la sphère extérieure sera aussi une couche uniforme.

En vertu du principe de la superposition des états électriques, chaque couche électrique sphérique uniforme S du diélectrique ou de la sphère enveloppe, donnant un champ nul, en un point P situé dans le diélectrique, à la limite de la couche électrique qui recouvre la sphère conductrice intérieure, puisque ce point P est à l'intérieur de ces couches S, la valeur du champ en ce point restera la même, que ces couches S existent ou n'existent pas : la relation $\psi = h\mu$ subsiste donc avec le même coefficient h, que le diélectrique au delà de P soit électrisé ou non. Du reste, en tout point de la couche électrique qui se trouve à l'intérieur de la sphère passant par P, le champ est aussi indépendant des couches S, par conséquent la valeur de la tension τ n'est pas modifiée par la présence des couches S, et la relation $\tau = k\mu^2$ subsiste avec la même valeur de k; il en résulte aussi qu'on a toujours $h = 2k$.

En vertu du principe de l'action de milieu, les quantités ψ, μ et τ sont liées par des relations qui ne peuvent dépendre, outre la nature du diélectrique ou des conducteurs, que de l'état d'électrisation du diélectrique au voisinage immédiat de P (en dehors de la couche comprise entre P et le conducteur); or, nous venons de voir que ces relations ne dépendent pas de cet état d'électrisation. Les trois relations $\psi = h\mu$, $\tau = k\mu^2$ et $h = 2k$ sont donc établies en toute généralité. La dernière dispense de conserver les deux coefficients h et k : un seul suffit; je conserverai k et écrirai la première relation sous la forme

$$\psi = 2k\mu.$$

26. *Relation de Poisson. — Relation de Laplace.* — Considérons un diélectrique homogène électrisé de façon que la densité électrique cubique ρ soit la même à une même distance d'un point O, et contenu dans une

enveloppe conductrice sphérique de centre O. La raison de symétrie suffit à faire voir que les surfaces équipotentielles sont des sphères ayant O pour centre, les lignes de forces des droites rayons de ces sphères, que l'intensité φ du champ en un point quelconque A ne dépend que de la distance r de ce point au centre O. Cherchons cette intensité. Pour cela, imaginons que la surface équipotentielle de rayon $r + \varepsilon$, en désignant par ε une quantité très petite égale au rayon d'action de la matière (n° 9) et que nous pouvons considérer comme infiniment petit vis-à-vis de r, soit remplacée par une surface sphérique conductrice B. En désignant par m la charge électrique du diélectrique contenu à l'intérieur de B, cette surface conductrice se couvrira d'une charge électrique $-m$ uniformément distribuée, ayant par conséquent une densité superficielle μ donnée par

$$(1) \qquad \mu = \frac{-m}{4\pi r^2}.$$

Or, en vertu du principe de la superposition des états électriques et de la loi exposée au n° 3, rien ne sera changé au champ en A; car, d'une part, cette couche électrique uniforme $-m$ produit en A un champ nul, et, d'autre part, les couches électriques sphériques uniformes extérieures à la sphère de rayon $r + \varepsilon$, dont l'action est supprimée, produiraient aussi en A un champ nul.

Mais maintenant nous connaissons la valeur du champ en A, car, ce point étant à la limite de la couche électrique qui recouvre B, on a

$$(2) \qquad \varphi = \psi = 2k\mu = -\frac{km}{2\pi r^2}.$$

Si m est positif, μ étant négatif, le champ est tourné vers B et, par conséquent, a un sens centrifuge par rapport à O; c'est l'inverse si m est négatif.

Telle est donc la valeur du champ dans le diélectrique

homogène électrisé en couche sphérique uniforme à une distance r du centre commun O.

Ici se place une remarque très importante : le coefficient k dans la formule (2) ne peut dépendre que de la nature du diélectrique homogène considéré. Par conséquent, ce coefficient k, qui entre dans les relations $\psi = 2k\mu$ et $\tau = k\mu^2$, qui, *a priori*, pouvait dépendre non seulement de la nature du diélectrique, mais aussi de la nature du conducteur, est indépendant en réalité de celle-ci : *le coefficient k ne dépend que de la nature du diélectrique.*

Menons par O trois axes de coordonnées rectangulaires de directions quelconques OX, OY, OZ. Soient x, y et z les coordonnées d'un point quelconque A.

En désignant par X, Y, Z les composantes du champ en A, on a

$$(3)\quad \begin{cases} X = \varphi.\dfrac{x}{r} = +\dfrac{kmx}{2\pi r^3}, \qquad Y = \varphi.\dfrac{y}{r} = +\dfrac{kmy}{2\pi r^3}, \\ Z = \varphi.\dfrac{z}{r} = +\dfrac{kmz}{2\pi r^3}. \end{cases}$$

$$(4)\qquad x^2 + y^2 + z^3 = r^2.$$

Remarquons que m est une fonction de r et que l'on a

$$(5)\qquad dm = \rho.4\pi r^2 dr$$

ou

$$\frac{dm}{dr} = 4\pi r^2 \rho,$$

en désignant par ρ la densité électrique cubique au point A.

Dérivons X, Y et Z respectivement par rapport à x, y

et z, en tenant compte de (3), (4) et (5), il vient

$$(6)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial x} &= \frac{k}{2\pi}\left(\frac{x}{r^3}\frac{dm}{dr}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{m}{r^3} - \frac{3mx}{r^4}\frac{\partial r}{\partial x}\right) = \frac{k}{2\pi}\left(\frac{x^2}{r^2}4\pi\rho + \frac{m}{r^3} - \frac{3mx^2}{r^5}\right),\\ \frac{\partial Y}{\partial y} &= \frac{k}{2\pi}\left(\frac{y}{r^3}\frac{dm}{dr}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{m}{r^3} - \frac{3my}{r^4}\frac{\partial r}{\partial y}\right) = \frac{k}{2\pi}\left(\frac{y^2}{r^2}4\pi\rho + \frac{m}{r^3} - \frac{3my^2}{r^5}\right),\\ \frac{\partial Z}{\partial z} &= \frac{k}{2\pi}\left(\frac{z}{r^3}\frac{dm}{dr}\frac{\partial r}{\partial z} + \frac{m}{r^3} - \frac{3mz}{r^4}\frac{\partial r}{\partial z}\right) = \frac{k}{2\pi}\left(\frac{z^2}{r^2}4\pi\rho + \frac{m}{r^3} - \frac{3mz^2}{r^5}\right). \end{aligned}\right.$$

En additionnant, il vient

$$(7)\qquad \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = \frac{k}{2\pi}4\pi\rho = 2k\rho.$$

En vertu des relations du n° 17, il vient

$$(8)\qquad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -2k\rho,$$

en désignant par V la valeur du potentiel.

Ces relations subsistent quelle que soit la valeur du rayon r de la courbe sphérique à laquelle appartient le point A ; supposons ce rayon infini, les couches électriques de même densité deviennent des plans parallèles et les relations (7) et (8) s'appliquent encore.

Du reste, puisqu'il n'y entre que des dérivées du champ ou du potentiel, elles subsistent encore si l'on place en un point quelconque l'origine O des axes de coordonnées : elles sont aussi indépendantes de l'orientation de ces axes.

Pour donner plus de généralité à ces relations, supposons qu'on superpose n états électriques formés chacun par des couches électriques planes uniformes, les plans ayant d'un état électrique à un autre une orientation quelconque. On aura en un point A, en désignant par V et ρ, V_1 et ρ_1, V_2 et ρ_2, ..., les valeurs du potentiel et de la densité cubique dans l'état de superposition et dans chacun des états correspondants :

$$(9)\qquad \left\{\begin{aligned} V &= V_1 + V_2 + \dots\\ \rho &= \rho_1 + \rho_2 + \dots \end{aligned}\right.$$

d'où

$$\frac{\partial^2 V}{dx^2} = \frac{\partial^2 V_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_2}{\partial x^2} + \ldots, \text{ etc.,}$$

et, par conséquent, puisque la relation (8) s'applique à chacun des états composants, elle s'applique aussi à l'état de superposition, et il en est de même de la relation (7). Or, dans ce dernier état, la densité cubique varie d'une façon absolument quelconque autour du point A, et l'on voit que $\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}$ ne dépend que de la densité cubique au point considéré.

Il suffit d'appliquer enfin le principe de l'action de milieu pour voir que les relations (7) et (8) sont tout à fait générales, indépendantes en particulier de la présence de plusieurs diélectriques différents dans le champ, à condition toutefois de n'appliquer ces relations qu'à une distance de la surface limite d'un diélectrique homogène au moins égale au rayon de la sphère d'action de la matière.

Ce sont les *relations de Poisson* un peu modifiées.

Si le diélectrique n'est pas électrisé, $\rho = 0$ et les relations (7) et (8) deviennent

(10) $$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0,$$

(11) $$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0.$$

Ce sont les relations de Laplace.

Pour abréger, nous appellerons *laplacienne* et remplacerons par le symbole habituel ΔV la somme des trois dérivées secondes du potentiel; la relation (8) s'écrira ainsi

(12) $$\Delta V = -2k\rho.$$

27. *Unités adoptées pour les grandeurs électriques.* — Il convient maintenant d'indiquer les unités employées pour mesurer les grandeurs électriques.

Des diverses grandeurs qui ont été considérées jusqu'ici, une, la tension électrique, s'évalue sans avoir recours aux unités des autres grandeurs électriques, puisque c'est le quotient d'une force par une surface. Il convient donc de partir de la relation $\tau = k\mu^2$ pour les définitions des unités. Le coefficient k varie avec la nature du milieu qui entoure le conducteur; d'après la marche suivie, il serait logique de définir l'unité avec laquelle la densité superficielle μ sera mesurée, en faisant $k = 1$ dans le cas où le vide entoure le conducteur, de façon à donner aux relations $\tau = k\mu^2$ et $\psi = 2k\mu$ leur maximum de simplicité. Mais, pour ne pas changer l'aspect des formules auxquelles nous sommes habitué, il est préférable d'adopter pour μ l'unité qui dérive du choix qu'on a fait jusqu'ici pour l'unité électrostatique d'électricité. Pour définir l'unité avec laquelle μ est mesurée, je poserai donc

$$k = 2\pi \tag{1}$$

dans le cas du vide, de façon que les deux relations mentionnées ci-dessus prennent, dans ce cas, la forme habituelle

$$\tau = 2\pi\mu^2, \tag{2}$$

$$\psi = 4\pi\mu. \tag{3}$$

L'unité de densité superficielle étant ainsi fixée, l'unité de quantité d'électricité, l'unité de densité cubique, l'unité d'intensité de champ, l'unité de différence du potentiel se trouvent aussi fixée immédiatement sans que j'aie besoin d'insister sur ce point.

28. *Pouvoir inducteur spécifique.* — On vient de voir qu'avec les unités adoptées la tension τ est liée à la

densité superficielle μ par la relation

$$(1) \qquad \tau' = 2\pi\mu^2$$

dans le cas où le vide entoure la portion du conducteur considérée. Si c'est un diélectrique quelconque qui entoure cette portion du conducteur, la relation générale entre cette tension τ et la densité superficielle μ est

$$(2) \qquad \tau = k\mu^2.$$

Le rapport K, qui existe entre la valeur τ' de la tension électrique dans le cas du vide, et la valeur τ de la tension électrique, quand un diélectrique touche le conducteur pour une même valeur de μ, est donné par

$$(3) \qquad K = \frac{\tau'}{\tau} = \frac{2\pi}{k}, \qquad \text{d'où} \qquad k = \frac{2\pi}{K};$$

il ne dépend donc, comme k, que de la nature du diélectrique et le caractérise au point de vue électrique. C'est ce rapport K que j'appelle le *pouvoir inducteur spécifique* ou la *constante diélectrique* (cette définition revient à la définition ordinaire fondée sur le rapport des capacités). Suivant l'usage, c'est le coefficient K qui sera conservé dans les formules au lieu de k. Les relations déjà établies prennent ainsi les formes suivantes :

$$(4) \qquad \psi = \frac{4\pi\mu}{K},$$

$$(5) \qquad \tau = \frac{2\pi\mu^2}{K},$$

$$(6) \qquad \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = \frac{4\pi\rho}{K},$$

$$(7) \qquad \Delta V = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{4\pi\rho}{K}.$$

Enfin la capacité C, correspondant à l'étendue S du système de deux plans conducteurs indéfinis séparés par

une distance e remplie par un diélectrique homogène, est donnée, d'après la relation (13) du n° **24**, par

$$(8) \qquad C = \frac{KS}{4\pi e}.$$

29. *Mesure d'une différence de potentiel en valeur absolue.* — Il est bon de donner dans un cours à cet endroit le principe et la description de l'électromètre absolu de Lord Kelvin, pour montrer comment on peut mesurer, avec les unités indiquées, une différence de potentiel. On arrivera aisément à la formule de l'électromètre par les relations suivantes, où les lettres ont les significations habituelles :

$$(1) \qquad \mu = \frac{M}{S} = \frac{CV}{S} = \frac{KV}{4\pi e},$$

d'où

$$(2) \qquad F = S\tau = S\,\frac{2\pi\mu^2}{K} = \frac{KSV^2}{8\pi e^2}.$$

En désignant par p le nombre de grammes qui produit le même effet sur le plateau mobile que la force F, par g l'intensité de la pesanteur exprimée au moyen du centimètre et de la seconde (981 à Paris), on a

$$(3) \qquad pg = F = \frac{KSV^2}{8\pi e^2},$$

d'où la formule

$$(4) \qquad V = e\sqrt{\frac{8\pi pg}{KS}},$$

où e et S doivent être exprimés en centimètres et centimètres carrés pour que V soit exprimé en unités absolues C.G.S.

On ajoutera la remarque suivante : c'est que la force électrique qui agit sur le plateau mobile ne varie pas d'une façon appréciable si l'on vient à raréfier, même autant que possible, l'air dans l'électromètre; ce qui montre que,

dans le cas de l'air sous la pression atmosphérique, la valeur de K est sensiblement la même que dans le vide, c'est-à-dire sensiblement égale à 1; la relation (4) devient ainsi

$$(5) \qquad V = e\sqrt{\frac{8\pi p g}{S}}.$$

Il est bon d'indiquer dans un cours le résultat que donne une mesure à l'électromètre absolu pour la différence de potentiel d'une pile de 200 à 300 éléments identiques associés en tension, d'où l'on conclut la différence de potentiel entre les pôles d'un seul élément, cette quantité évaluée permettant de graduer en valeur absolue un électromètre à quadrants ou tout autre électromètre.

30. *Mesure d'une quantité d'électricité ou d'une densité électrique en valeur absolue.* — La densité superficielle μ sur deux plateaux parallèles conducteurs, assez larges vis-à-vis de leur distance pour pouvoir être considérés comme infinis, séparés par l'air, est donnée par la formule (1) du paragraphe précédent, dans laquelle il faut faire $K = 1$,

$$(1) \qquad \mu = \frac{V}{4\pi e}.$$

La mesure en valeur absolue de la différence de potentiel V des plateaux et de leur distance e fait connaître μ. En appliquant un plan d'épreuve de surface mesurée s sur l'un des plateaux, ce plan d'épreuve emporte une quantité d'électricité $m = s\mu$ connue en valeur absolue. Celle-ci, introduite dans un cylindre de Faraday, permet la graduation en valeur absolue de cet instrument et, par conséquent, une mesure facile en valeur absolue des quantités d'électricité et des densités électriques.

31. *Théorème de Gauss. — Flux d'induction.* — Définition habituelle du *flux d'induction élémentaire*

$$(1) \qquad dj = K\varphi \cos\omega\, ds = KX\, ds_1 + KY\, ds_2 + KZ\, ds_3,$$

en désignant par ds_1, ds_2, ds_3 les projections de l'élément de surface ds sur les plans de coordonnées, et du *flux d'induction totale* avec la convention, pour une surface fermée, de compter l'angle ω entre le champ et la portion de la normale tournée vers l'extérieur de la surface :

$$(2) \quad j = \int dj = \int K\varphi \cos\omega\, ds = \int KX\, ds_1 + KY\, ds_2 + KZ\, ds_3$$

ou encore

$$(3) \qquad j = \int\int KX\, dy\, dz + KY\, dz\, dx + KZ\, dx\, dy,$$

$$(4) \quad j = -\int\int K \frac{\partial V}{\partial x} dy\, dz + K \frac{\partial V}{\partial y} dz\, dx + K \frac{\partial V}{\partial z} dx\, dy.$$

L'application du théorème de Green donne par la méthode habituelle la relation de Gauss (¹); je rappelle sommairement cette démonstration classique :

$$\int\int\int U \Delta V\, dx\, dy\, dz$$
$$= \int\int U \left(\frac{\partial V}{\partial x} dy\, dz + \frac{\partial V}{\partial y} dz\, dx + \frac{\partial V}{\partial z} dx\, dy\right)$$
$$- \int\int\int \left(\frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial z}\right) dx\, dy\, dz.$$

(¹) Si l'on ne veut pas faire usage de la formule de Green, on peut arriver tout aussi rigoureusement à la démonstration de la relation de Gauss par la marche suivante, que je ne fais qu'indiquer :

Le flux d'induction à travers un parallélépipède élémentaire ayant ses arêtes parallèles aux axes de coordonnées est égal à

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right) K\, dx\, dy\, dz,$$

d'après la définition même; or la parenthèse est égale à $\frac{4\pi\rho}{K}$, d'où résulte que la relation est démontrée dans le cas du parallélépipède élé-

On fait $U = 1$, on donne à V la signification du potentiel et on multiplie les deux membres par le pouvoir inducteur spécifique K du diélectrique supposé homogène. En remplaçant $K\Delta V$ par sa valeur $-4\pi\rho$ [relation (7), n° 28], il vient, en représentant par M la charge contenue à l'intérieur de la surface fermée S,

$$(5) \qquad 4\pi M = j.$$

Le flux d'induction j, à travers une surface fermée renfermant un diélectrique homogène, est égal à la quantité d'électricité contenue à l'intérieur de la surface multipliée par 4π.

Si j'ai rappelé la démonstration de ce théorème, c'est surtout pour faire les deux remarques suivantes : la première est que c'est non le flux de force ($\int \varphi \cos\omega \, ds$), mais le flux d'induction ($\int K\varphi \cos\omega \, ds$) qui est égal à $4\pi M$; la seconde, c'est que la formule de Poisson

$$K\Delta V = -4\pi\rho$$

n'ayant été établie, par la marche expérimentale que j'ai suivie, que dans le cas où il s'agit de points situés à une distance de la surface limite du diélectrique homogène au moins égale au rayon ε de la sphère d'action de la matière, la surface fermée à laquelle s'applique le théorème de

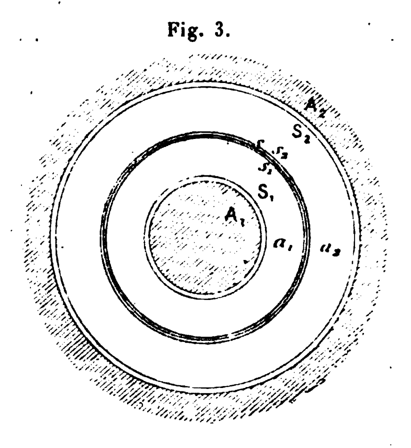
---

mentaire. Il suffit de décomposer ensuite le volume contenu à l'intérieur de la surface S, par des parallèles aux plans de coordonnées, en parallélépipèdes élémentaires et en tétraèdres élémentaires rectangles terminant les files de parallélépipèdes; de faire remarquer que les flux d'induction à travers la surface commune à deux parallélépipèdes contigus sont égaux et de signe contraire pour que, en appliquant la relation de Gauss à chacun des parallélépipèdes, la relation cherchée se trouve établie pour la surface en escalier Σ inscrite dans S et formée par les surfaces libres des parallélépipèdes élémentaires. Pour l'étendre à la surface S, on s'appuiera sur ce que la somme du flux d'induction à travers les faces rectangles d'un tétraèdre élémentaire est égale à un infiniment près d'un ordre supérieur au flux d'induction à travers la face hypoténuse.

Gauss doit, d'après cette démonstration, avoir tous ses points à une distance de la surface limite du diélectrique au moins égale à ε. Je généraliserai un peu plus loin ce théorème de Gauss, car il est applicable encore au cas d'un diélectrique hétérogène.

32. *Propriétés du champ de part et d'autre de la surface de de séparation de deux diélectriques.* — Considérons le cas de deux surfaces conductrices A_1 et A_2 (*fig.* 3)

Fig. 3.



sphériques et concentriques, de centre O, de rayon r_1 et r_2 ($r_2 > r_1$), comprenant entre elles deux diélectriques homogènes a_1 et a_2, séparés par une surface sphérique s de centre O, de rayon r'. Supposons les diélectriques électrisés par couches sphériques et concentriques uniformes. Par raison de symétrie, les densités superficielles sont uniformes sur A_1 et A_2. Désignons par $M_1 = 4\pi r_1^2 \mu_1$ et par $M_2 = 4\pi r_2^2 \mu_2$ les charges de A_1 et A_2; par m_1 et m_2 les charges de a_1 et a_2, on a

$$(1) \qquad M_1 + m_1 + m_2 + M_2 = 0,$$

d'après la loi de Faraday.

Menons les surfaces S_1, s_1, s_2 et S_2 à des distances des surfaces A_1, s et A_2 égales ou légèrement supérieures au rayon ε de la sphère d'action de la matière; la quantité ε est négligeable vis-à-vis des rayons de courbure. Désignons par ψ_1, φ_1, φ_2 et ψ_2 les intensités des champs électriques sur les surfaces S_1, s_1, s_2 et S_2; enfin appliquons la relation de Gauss à la portion du diélectrique a_1 comprise entre S_1 et s_1 et à la portion du diélectrique a_2 comprise entre S_2 et s_2 qui ne laisse en dehors qu'une portion de ces diélectriques qu'on peut considérer comme infiniment petite.

On a, pour le flux d'induction J_1 et J_2 à travers S_1 et S_2,

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} J_1 = \pm 4\pi r_1^2 K_1 \psi_1 = -4\pi r_1^2 . 4\pi\mu_1 = -4\pi M_1, \\ J_2 = \pm 4\pi r_2^2 K_2 \psi_2 = -4\pi r_2^2 . 4\pi\mu_2 = -4\pi M_2, \end{array} \right.$$

en grandeur et en signe, et pour les flux d'induction à travers s_1 et s_2

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} j_1 = 4\pi r'^2 K_1 \varphi_1 \cos\alpha_1, \\ j_2 = 4\pi r'^2 K_2 \varphi_2 \cos\alpha_2, \end{array} \right.$$

α_1 et α_2 étant égaux à o ou à π, puisque la surface s est, par raison de symétrie, une surface équipotentielle; la relation de Gauss donne

$$(4) \quad J_1 + j_1 = 4\pi m_1 \quad \text{et} \quad J_2 + j_2 = 4\pi m_2,$$

ou

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} -4\pi M_1 + 4\pi r'^2 K_1 \varphi_1 \cos\alpha_1 = 4\pi m_1, \\ -4\pi M_2 + 4\pi r'^2 K_2 \varphi_2 \cos\alpha_2 = 4\pi m_2, \end{array} \right.$$

d'où, par addition,

$$(6) \quad r'^2 (K_1 \varphi_1 \cos\alpha_1 + K_2 \varphi_2 \cos\alpha_2) = M_1 + m_1 + m_2 + M_2;$$

or, le second membre est nul d'après (1) : donc

$$(7) \quad K_1 \varphi_1 \cos\alpha_1 + K_2 \varphi_2 \cos\alpha_2 = 0;$$

$\cos\alpha_1$ et $\cos\alpha_2$ sont donc de signe contraire; comme ils sont égaux à ± 1, on a

$$(8) \qquad K_1\varphi_1 = K_2\varphi_2;$$

puisque les angles α_1 et α_2 sont comptés avec les portions de normale à s prises en sens contraire, le sens du champ est le même sur la surface s_1 et sur la surface s_2.

Ce résultat subsiste quand les rayons r_1, r', r_2 deviennent infinis, et quel que soit l'écartement des surfaces A_1 et A_2. En vertu du principe de l'action de milieu, il doit subsister toutes les fois que les lignes de forces sont normales à la surface de séparation des deux diélectriques.

Supposons maintenant la ligne de force tombant obliquement sur la surface de séparation des deux diélectriques; soit α_1 l'angle qu'elle fait avec la normale dans le premier milieu et α_2 l'angle qu'elle fait avec la normale dans le second milieu (la ligne se brisant en traversant la surface comme cela résulte de ce qui suit). Soient sur une normale à la surface, deux points P_1 et P_2 infiniment voisins dans l'un et l'autre milieu, et deux autres points Q_1 et Q_2 pris dans les mêmes conditions sur une autre normale, à une distance infiniment petite de de la première, la distance P_1P_2 ou Q_1Q_2 étant infiniment petite vis-à-vis de P_1Q_1 ou P_2Q_2. Si V_1 et $V_2 = V_1 + u$ sont les potentiels très voisins en P_1 et P_2, les potentiels en Q_1 et Q_2 sont $V_1 + dV_1$ et $V_2 + dV_2 = V_1 + dV_1 + u$, car le saut de potentiel u, en traversant la surface, ne dépendant que de la nature des deux milieux, est le même en P_1P_2 qu'en Q_1Q_2; il en résulte $dV_1 = dV_2$. Si un corps électrisé de charge m voyage d'abord de P_1 à Q_1, ensuite de P_2 à Q_2, la force électrique accomplira un travail égal à

$$(9) \qquad \left\{ \begin{array}{l} mX_1\, de = -m\, dV_1, \\ mX_2\, de = -m\, dV_2, \end{array} \right.$$

dans le premier et dans le second milieu, en désignant par X_1 et X_2 les composantes du champ dans le premier et le second milieu suivant les directions parallèles entre elles et à la surface P_1Q_1 ou P_2Q_2; or, comme $dV_1 = dV_2$, on a

$$X_1 = X_2. \tag{10}$$

Ainsi les projections du champ suivant une même direction parallèle à la surface sont égales dans les deux milieux. Il en résulte que la direction prise sur la surface de séparation pour laquelle le champ φ_1 a sa projection maxima est aussi celle pour laquelle le champ φ_2 a sa projection maxima; or, ces directions étant respectivement celles qui se trouvent dans le plan passant par la normale et la direction du champ, on voit que, de part et d'autre de la surface de séparation, *les deux directions du champ se trouvent dans un même plan normal à la surface de séparation,* comme les deux portions d'un rayon lumineux réfracté; aussi, par analogie avec l'Optique, appellerai-je *plan d'incidence* ce plan normal à la surface de séparation qui contient les directions du champ. Les composantes du champ suivant l'intersection du plan d'incidence et de la surface de séparation étant respectivement $\varphi_1 \sin\alpha_1$ et $\varphi_2 \sin\alpha_2$ et étant égales, on a

$$\varphi_1 \sin\alpha_1 = \varphi_2 \sin\alpha_2. \tag{11}$$

Dans le cas particulier où la surface équipotentielle est normale à la surface de séparation, le champ de part et d'autre de cette surface est tangent à celle-ci; cette remarque très simple va nous servir.

Revenons au cas général où les champs d'intensité φ_1 et φ_2 font les angles α_1 et α_2 avec la normale. Superposons à cet état électrique un autre état qui, au point considéré, donnerait un champ tangent à la surface de séparation ayant pour intensité $\varphi_1 \sin\alpha_1 = \varphi_2 \sin\alpha_2$, de même direction que les projections $\varphi_1 \sin\alpha_1$ ou $\varphi_2 \sin\alpha_2$ du champ du

premier état sur la surface, mais en sens contraire. Dans l'état de superposition, le champ est normal à la surface de séparation (puisque les composantes tangentielles se détruisent) et sa valeur est, de part et d'autre de la surface, $\varphi_1 \cos\alpha_1$ et $\varphi_2 \cos\alpha_2$; on a donc, en vertu de la relation (8), la relation

$$(12) \qquad K_1\varphi_1\cos\alpha_1 = K_2\varphi_2\cos\alpha_2.$$

C'est en toute généralité que les relations (11) et (12) ont été établies, la valeur du champ devant être considérée de part et d'autre de la surface de séparation à des distances égales au rayon de la sphère d'action de la matière. Il est clair qu'à l'intérieur de la couche extrêmement mince, égale au diamètre de la sphère d'action et comprenant la surface de séparation, les valeurs φ et α du champ passent graduellement de φ_1 et α_1 à φ_2 et α_2.

Des relations (11) et (12) on tire

$$(13) \qquad \frac{\operatorname{tang}\alpha_1}{K_1} = \frac{\operatorname{tang}\alpha_2}{K_2}.$$

Ainsi : *les tangentes des angles du champ et de la normale sont proportionnelles aux pouvoirs inducteurs spécifiques.*

Telles sont les deux lois de la réfraction des lignes de forces.

En multipliant par l'étendue ds d'un élément de la surface de séparation les deux membres de la relation (12), il vient

$$(14) \qquad dj_1 = K_1\varphi_1\cos\alpha_1\,ds = K_2\varphi_2\cos\alpha_2\,ds = dj_2,$$

d'où

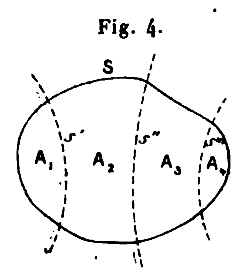
$$(15) \qquad j_1 = \int dj_1 = \int dj_2 = j_2,$$

pour une surface de séparation d'étendue quelconque.

Le flux d'induction j ne varie pas en traversant la surface de séparation de deux diélectriques électrisés ou non.

33. *Généralisation du théorème de Gauss.* — Considérons une surface fermée S (*fig.* 4), menée dans un milieu constitué par plusieurs diélectriques homogènes A_1, A_2, A_3, A_4, ... Menons de part et d'autre de chacune des sur-

Fig. 4.



faces de séparation s', s'', s''' ... des diélectriques des surfaces s'_1, s'_2 ou s''_1, s''_2, ..., parallèles à une distance égale au rayon de la sphère d'action de la matière; limitons chacun des diélectriques homogènes à l'une de ces surfaces et à la surface S et écrivons pour chacun la relation de Gauss :

$$(1) \qquad \begin{cases} j_1 = 4\pi M_1, \\ j_2 = 4\pi M_2, \\ j_3 = 4\pi M_3, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Additionnons membre à membre et remarquons que $j_1 + j_2 + j_3 + \ldots$ se réduit au flux d'induction j à travers la surface S, puisque les flux à travers les surfaces s'_1 et s'_2 ou à travers s''_1 et s''_2, etc., se détruisent comme étant égaux (n° 32, relation 15) et de signes contraires, à cause de la convention de compter les angles à partir de la portion de la normale dirigée à l'extérieur du volume considéré. D'autre part, $M_1 + M_2 + M_3 + \ldots$ représente la

charge électrique totale M contenue à l'intérieur de S, car entre les surfaces s'_1 et s'_2 ou s''_1 et s''_2, etc., s'il se trouve une couche électrique double, celle-ci est composée de quantités égales d'électricité de signes contraires. On a donc

$$j = 4\pi M. \tag{2}$$

Cette relation restant exacte quel que soit le nombre des diélectriques homogènes et quelque voisin que soit leur pouvoir inducteur spécifique reste exacte si le milieu est un diélectrique hétérogène dont les propriétés varient d'une façon continue ou discontinue.

34. *Propriétés des tubes de forces.* — Du théorème de Gauss, on déduit immédiatement les corollaires suivants :

1° *Quand un tube de force ne contient à son intérieur qu'un diélectrique non électrisé, le flux d'induction à travers une de ses sections quelconque a toujours la même valeur*, les normales ayant le même sens pour les deux sections.

Par conséquent :

2° *Sur une ligne de force traversant un diélectrique non électrisé* [c'est-à-dire faisant partie d'un tube de force infiniment mince ne contenant pas d'électricité (¹)], *le champ a toujours le même sens*; il en résulte que *le potentiel varie toujours dans le même sens en suivant une de ces lignes de forces :* deux points d'une pareille ligne ne peuvent avoir le même potentiel.

(¹) Cette définition est nécessaire pour éviter une confusion : par exemple, la ligne qui joint le centre de deux sphères conductrices de même rayon et également chargées d'électricité est composée de deux portions de lignes de forces allant depuis l'une des sphères jusqu'au milieu de l'intervalle compris entre elles, et là se courbant à angle droit.

3° *Si un tube de force réunit deux surfaces conductrices et si le diélectrique contenu à l'intérieur du tube n'est pas électrisé, en dehors des couches électriques qui peuvent recouvrir les conducteurs sur les deux bases du tube, les quantités d'électricité qui couvrent ces deux bases sont égales en valeur absolue et de signes contraires.*

Il suffit, pour établir ce corollaire, d'appliquer la relation de Gauss au volume limité par le tube de force, supposé d'abord infiniment mince, et par deux surfaces menées dans le diélectrique à la limite de la couche électrique qui recouvre les conducteurs en se servant des relations

$$K_1 \psi_1 = \pm 4\pi\mu_1$$

et

$$K_2 \psi_2 = \pm 4\pi\mu_2.$$

La démonstration faite dans le cas d'un tube infiniment mince s'étend d'elle-même à un tube d'une section finie quelconque. On en déduirait la loi de Faraday si l'on ne s'était pas appuyé précisément sur cette loi, établie expérimentalement pour démontrer les théorèmes qui conduisent à ce corollaire.

Comme sur une ligne de force de l'un de ces tubes le sens du champ est toujours le même, que celui-ci est tourné de la surface conductrice positive à la surface conductrice négative, la première est à un potentiel plus élevé que la seconde.

35. *Généralisation de la relation de Poisson.* — En écrivant la relation de Gauss généralisée pour un parallélépipède élémentaire ayant ses arêtes parallèles aux axes de coordonnées, on obtient, avec les notations habituelles, la relation

$$(1) \qquad \frac{\partial(KX)}{\partial x} + \frac{\partial(KY)}{\partial y} + \frac{\partial(KZ)}{\partial z} = 4\pi\rho,$$

qui s'applique aussi bien au cas d'un diélectrique homogène (K constant) qu'au cas d'un diélectrique hétérogène (K fonction de x, y et z). C'est la relation de Poisson généralisée.

36. *Conditions pour qu'une fonction des coordonnées représente le potentiel.* — Je me bornerai au cas où le milieu diélectrique n'est pas électrisé, les conducteurs seuls étant chargés et l'équilibre électrique existant.

Limitons l'espace considéré par une surface Σ aussi vaste qu'il est nécessaire du reste. Cette surface Σ renferme divers conducteurs et, entre eux, un milieu diélectrique que je supposerai homogène ou formé de portions homogènes. Ce milieu, par hypothèse, n'est pas électrisé si l'on excepte la région extrêmement mince située à la surface de séparation de deux diélectriques où se trouve l'inévitable couche double. Faisons l'approximation suivante, presque toujours parfaitement légitime : négligeons l'épaisseur de la couche double et négligeons le saut de potentiel qui peut exister en traversant la surface de séparation, soit de deux diélectriques au contact, soit de deux conducteurs en contact ; de cette façon le potentiel V est une fonction continue des coordonnées dans tout l'intérieur de Σ. Limitons la portion D du milieu diélectrique considéré à la surface Σ d'une part et, de l'autre, à des surfaces Σ' parallèles à la surface des conducteurs, menées à la limite de la couche électrique qui les recouvre. Ces surfaces Σ' ont un potentiel qui ne diffère que d'une façon absolument négligeable du potentiel des conducteurs correspondants ; ce sont donc des surfaces équipotentielles astreintes à avoir des potentiels déterminés $V_1, V_2, V_3, \ldots$. Dans toute cette région D, la laplacienne ΔV du potentiel est nulle puisque le milieu n'est pas électrisé. Si le potentiel V est une fonction continue des coordonnées, ses dérivées premières éprouvent, en traversant la surface de

séparation S de deux diélectriques, les discontinuités représentées par les relations suivantes, qui ne sont autres que les relations (10) et (12) du n° 32, sous une autre forme, et dans lesquelles n représente la longueur comptée sur la normale à la surface de séparation, s la longueur comptée dans une direction quelconque prise dans le plan tangent à la surface au point considéré et où les indices 1 et 2 caractérisent les grandeurs qui se rapportent à chacun des deux diélectriques :

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} K_1 \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_1 &= K_2 \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_2, \\ \left(\frac{\partial V}{\partial s}\right)_1 &= \left(\frac{\partial V}{\partial s}\right)_2. \end{aligned} \right.$$

Ces conditions, qui sont nécessaires pour qu'une fonction V représente le potentiel, sont aussi suffisantes : une fonction continue des coordonnées U, qui prend aux limites de D, soit sur la surface Σ, soit sur les surfaces Σ', les valeurs assignées au potentiel, dont la laplacienne ΔU est nulle dans toute la région D et dont, enfin, les dérivées premières présentent, aux surfaces séparant deux diélectriques, les discontinuités indiquées par

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} K_1 \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_1 &= K_2 \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_2, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_1 &= \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_2, \end{aligned} \right.$$

est dans toute la région D identique au potentiel V.

Pour le voir, considérons la fonction $W = U - V$ qui est continue dans toute la région D; sa laplacienne $\Delta W = \Delta U - \Delta V$ étant nulle dans toute cette région (puisque $\Delta U = \Delta V = 0$), elle ne peut pas présenter de maxima ou de minima en dehors des points des surfaces de séparation S. Là, la discontinuité des dérivées premières de U et de V empêche de se servir de la considération de la laplacienne; mais il est facile de montrer que,

même sur la surface S, la fonction W ne peut avoir ni maxima ni minima. Si, en effet, en un point A d'une surface S, la fonction W prenait une valeur, soit plus grande, soit plus petite que celle qu'elle a en deux points infiniment voisins A_1 et A_2, pris sur la normale en A à la surface S, de part et d'autre de cette surface, la dérivée $\frac{\partial W}{\partial n}$ de W par rapport à la longueur comptée sur la normale changerait de signe en A en allant de A_1 à A_2 : $\left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_1$ et $\left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_2$ devraient être de signes contraires. Or, il n'en est rien, car de (1) et (2) on tire

$$K_1\left[\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_1-\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_1\right]=K_2\left[\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_2-\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_2\right]$$

ou

$$K_1\left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_1=K_2\left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_2,$$

et, comme K_1 et K_2 sont des grandeurs essentiellement positives, $\left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_1$ et $\left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_2$ sont de même signe. La fonction W, ne présentant pas de maxima ou de minima dans la région D et s'annulant sur la surface limite de cette région, puisque par hypothèse, en chacun de ces points, on a $U = V$, est partout nulle à l'intérieur de D. On a donc partout

$$W = U - V = 0$$

ou

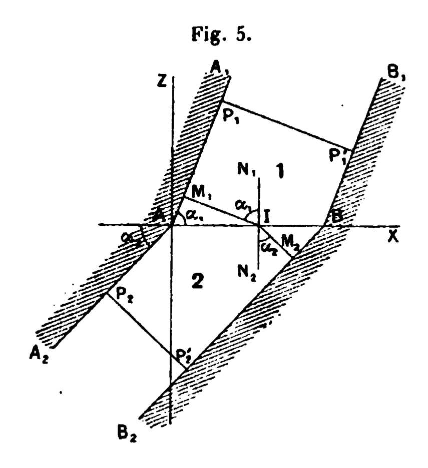
$$U = V.$$

Ce théorème permet, quand on soupçonne la fonction des coordonnées qui représente le potentiel, de s'assurer qu'elle le représente en effet, et par là de connaître l'état électrique en chaque point du champ.

Je donnerai ici un exemple, qui me sera très utile plus loin, de l'application de ce théorème à la recherche de l'état électrique dans le cas de deux diélectriques homogènes en présence.

Pour cela, considérons deux diélectriques (1) et (2) (*fig.* 5) séparés par un plan AB. Ces diélectriques sont chacun compris entre deux plans conducteurs parallèles indéfinis AA_1, BB_1 pour le diélectrique (1), AA_2, BB_2 pour le diélectrique (2), les plans conducteurs AA_1 et AA_2 ainsi que les plans BB_1 et BB_2 se coupant suivant le plan de séparation AB des diélectriques et étant limités à ce plan. Prenons pour axe des y l'intersection des plans

Fig. 5.



AA_1, AA_2 et AB; pour axe des x la perpendiculaire ABX à l'axe des y en un point A de cet axe, comprise dans le plan de séparation des deux diélectriques, de façon que ce plan soit le plan des xy; enfin prenons pour axe des z la perpendiculaire AZ au plan des xy. En désignant par K_1 et K_2 les pouvoirs inducteurs spécifiques des milieux 1 et 2, donnons aux angles aigus α_1 et α_2 que font les plans A_1A et AA_2 avec le plan de séparation AB des deux diélectriques des valeurs satisfaisant à la relation

$$(1) \qquad \frac{\operatorname{tang}\alpha_1}{\operatorname{tang}\alpha_2} = \frac{K_1}{K_2}.$$

Remarquons que si, d'un point quelconque I pris sur

le plan de séparation AB, on abaisse des perpendiculaires IM_1, IM_2 sur les plans AA_1 et BB_2 et si par I on mène la normale N_1IN_2 à AB, les angles M_1IN_1 et M_2IN_2, étant respectivement égaux à α_1 et α_2, obéissent à la relation (1). Par conséquent, il est possible que la ligne brisée M_1IM_2 représente une ligne de forces du champ quand les surfaces conductrices A_1AA_2 et B_1BB_2 sont portées à des potentiels différents V' et V'', puisque cette ligne est normale aux surfaces conductrices et obéit aux lois de la réfraction des lignes de forces. S'il en est ainsi dans chacun des diélectriques, les lignes de forces étant des droites parallèles, les tubes de forces sont des cylindres et le champ doit avoir une intensité constante φ_1 pour le diélectrique 1 et φ_2 pour le diélectrique 2; dès lors, en appelant n_1 la longueur comptée sur une ligne de force dans le milieu 1, à partir de AA_1, donnée par

$$n_1 = x \sin\alpha_1 - z \cos\alpha_1, \tag{2}$$

on a

$$\varphi_1 = -\frac{dV}{dn_1}, \tag{3}$$

d'où

$$dV = -\varphi_1 dn_1.$$

On aurait donc pour le premier milieu :

$$V - V' = -\varphi_1 n_1; \tag{4}$$

φ_1 se détermine en appliquant la relation à une ligne de force $P_1P'_1$ entièrement contenue dans le milieu 1; en désignant par l la longueur AB, on a, en effet,

$$V'' - V' = -\varphi_1 l \sin\alpha_1, \tag{5}$$

d'où, en substituant φ_1 dans (4),

$$V = V' + \frac{V'' - V'}{l \sin\alpha_1} n_1. \tag{6}$$

En désignant par n_2 la distance d'un point à la surface BB_2, on verrait de même que dans le diélectrique 2 on aurait

$$n_2 = l\sin\alpha_2 - x\sin\alpha_2 + z\cos\alpha_2 \tag{7}$$

et

$$V = V'' + \frac{V' - V''}{l\sin\alpha_2} n_2. \tag{8}$$

Il reste à voir si ce sont réellement là les valeurs qui représentent le potentiel dans les deux milieux ; le théorème précédent va nous montrer qu'il en est bien ainsi.

Remarquons d'abord que la fonction V, donnée par (6) et (8), continue dans chacun des milieux, n'éprouve aucune discontinuité en passant du milieu 1 au milieu 2, car, en un point (x, y) quelconque du plan de séparation AB, les relations (6) et (8) donnent la même valeur pour V.

Prenons les dérivées par rapport à x et y ; on a :

1° D'après (6)

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{V'' - V'}{l\sin\alpha_1}\frac{\partial n_1}{\partial x} = \frac{V'' - V'}{l}$$

et

$$\frac{\partial V}{\partial y} = \frac{V'' - V'}{l\sin\alpha_1}\frac{\partial n_1}{\partial y} = 0.$$

2° D'après (8)

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{V' - V''}{l\sin\alpha_2}\frac{\partial n_2}{\partial x} = \frac{V'' - V'}{l}$$

et

$$\frac{\partial V}{\partial y} = \frac{V' - V''}{l\sin\alpha_2}\frac{\partial n_2}{\partial y} = 0.$$

On voit que les composantes du champ dans le plan de séparation ont la même valeur de part et d'autre de cette surface.

Prenons les dérivées par rapport à z ; on a :

1° D'après (6)

$$\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{V'' - V'}{l \sin \alpha_1} \frac{\partial n_1}{\partial z} = - \frac{V'' - V'}{l} \frac{1}{\operatorname{tang} \alpha_1}.$$

2° D'après (8)

$$\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{V' - V''}{l \sin \alpha_2} \frac{\partial n_2}{\partial z} = - \frac{V'' - V'}{l} \frac{1}{\operatorname{tang} \alpha_2}.$$

On a donc

$$(9) \qquad \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1}{\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_2} = \frac{\operatorname{tang} \alpha_2}{\operatorname{tang} \alpha_1} = \frac{K_2}{K_1},$$

d'où

$$K_1 \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 = K_2 \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_2,$$

ce qui est bien la relation qui doit exister entre les composantes normales du champ de part et d'autre de la surface de séparation.

En outre, V, d'après (6) ou (8), étant une fonction du premier degré en n_1 ou n_2 et par conséquent, d'après (2) ou (7), étant une fonction du premier degré des coordonnées, la laplacienne ΔV est nulle.

Enfin, remarquons que, dans tous les plans parallèles au plan des xz, par raison de symétrie, la fonction des coordonnées qui représente le potentiel est la même. Il suffit donc de la trouver pour le plan des xz. Nous pouvons alors remplacer les surfaces Σ et Σ', limitant la portion du milieu diélectrique considéré, par un périmètre et prendre pour celui-ci $P_1 P'_1 B P'_2 P_2 A P_1$, les perpendiculaires $P_1 P'_1$ et $P_2 P'_2$ aux surfaces conductrices étant prises à une distance infinie des AB par rapport à la distance de ces surfaces. Or, sur ces deux perpendiculaires, le potentiel est donné par la même relation que si les surfaces conductrices étaient des plans indéfinis, c'est-à-dire donné pré-

cisément par les relations (6) ou (8). D'ailleurs, ces relations donnent bien aussi la valeur du potentiel sur A_1AA_2 ou B_1BB_2, puisqu'elles ont été assujetties à cette condition. Ainsi, sur tout le périmètre limitant la portion du plan xz considéré, le potentiel est bien représenté par la fonction V donnée par (6) et (8). C'est la dernière des quatre conditions que doit remplir la fonction V pour représenter le potentiel partout.

Les relations (6) et (8) représentant bien le potentiel dans chacun des milieux; on en déduit pour les densités superficielles μ_1 et μ_2 sur les conducteurs baignés par l'un et l'autre milieu

(10) $$\frac{4\pi\mu_1}{K_1} = -\frac{dV}{dn_1} = \frac{V'-V''}{l\sin\alpha_1} = \varphi_1$$

et

$$\frac{4\pi\mu_2}{K_2} = +\frac{dV}{dn_2} = \frac{V'-V''}{l\sin\alpha_2} = \varphi_2,$$

d'où

(11) $$\mu_1 = \frac{K_1(V'-V'')}{4\pi l\sin\alpha_1} \quad \text{et} \quad \mu_2 = \frac{K_2(V'-V'')}{4\pi l\sin\alpha_2},$$

relations qui seront utiles plus loin.

37. *Dans des conditions déterminées de potentiel pour les conducteurs et de charges électriques pour les diélectriques, il n'y a qu'un seul état d'équilibre possible.*

Pour démontrer ce théorème important je m'appuierai sur deux lemmes.

Premier lemme. — *Si l'on vient à changer le signe des charges électriques en tous les points d'un champ électrique contenu à l'intérieur d'une enceinte conductrice fermée, sans changer ni leur position ni leur grandeur, partout le champ conserve la même intensité et la même direction, mais son sens est renversé et la différence de potentiel entre deux points déterminés con-*

serve la même valeur absolue, mais est changée de signe. L'enceinte, les conducteurs et le diélectrique sont supposés homogènes.

Il suffit de superposer les deux états électriques avant et après le renversement de signes des charges, et d'appliquer la loi des écrans électriques (n° 6) pour démontrer ce lemme.

Deuxième lemme. — *Si à l'intérieur d'une enceinte conductrice fermée homogène se trouvent divers conducteurs homogènes et au même potentiel* V_0 *que l'enceinte, et si le diélectrique est homogène et n'est pas électrisé, le champ électrique est partout nul à l'intérieur de l'enceinte.*

Il suffit de remarquer que la fonction $V = V_0$ représente partout le potentiel, puisque, étant constante, sa laplacienne ΔV est nulle ; les dérivées de V étant nulles, le champ est partout nul.

Ces deux lemmes établis, supposons qu'on ait d'abord, à l'intérieur d'une enceinte conductrice fermée homogène, des conducteurs homogènes aussi présentant sur l'enceinte des excès de potentiels déterminés V_1, V_2, V_3, ... ; que le diélectrique soit homogène et possède, en ses divers points, des charges déterminées $m_1, m_2, m_3, \ldots$. Admettons que, dans ces conditions, il y ait deux états d'équilibre : que dans l'état n° 1, en un point A, le champ ait une grandeur Φ_1, et que dans l'état n° 2 ce champ ait au même point A une grandeur Φ_2. Concevons un troisième état dans lequel, en chaque point, les charges sont les mêmes en valeur absolue que dans l'état n° 2, mais de signes contraires. Dans cet état n° 3, le champ en A a une grandeur Φ_3 égale en intensité et en direction à Φ_2, mais de sens contraire, et les excès de potentiel des conducteurs sur l'enceinte sont $-V_1, -V_2, -V_3$, ... (*premier lemme*). Du reste, cet état n° 3 est aussi un état

d'équilibre, puisque, si toutes les relations nécessaires à l'équilibre sont satisfaites par l'état n° 2, elles le sont aussi par l'état n° 3. Superposons l'état n° 1 et l'état n° 3; dans l'état de superposition, le champ en A est la résultante des champs Φ_1 et Φ_3; les charges sont nulles dans les diélectriques; les excès de potentiels des conducteurs sur l'enceinte $(V_1 - V_1), (V_2 - V_2), (V_3 - V_3), \ldots$ sont nuls aussi; donc le champ est nul en tout point du diélectrique (*deuxième lemme*); par conséquent, Φ_1 et Φ_3 ont même intensité, même direction, mais sont de sens contraire; les champs Φ_1 et Φ_2 sont donc identiques. Ainsi, en tout point, la grandeur du champ est la même dans l'état n° 1 et dans l'état n° 2 : ces deux états sont identiques; autrement dit, un seul état d'équilibre est possible dans les conditions indiquées.

J'ai restreint la démonstration au cas de conducteurs homogènes et d'un diélectrique homogène aussi, pour ne pas avoir à tenir compte des couches doubles au contact de deux conducteurs ou de deux diélectriques de nature différente. J'ai négligé, en outre, la couche double au contact des conducteurs et du diélectrique.

Dans le cas général, le théorème est encore exact, mais sa démonstration est plus délicate; voici les modifications qu'il faut lui apporter. Quand on change partout le signe des charges électriques pour avoir l'état n° 3, il faut supposer aussi intervertie l'action des deux matières sur l'électricité, sans quoi les couches doubles de l'état n° 3, qui sont celles de l'état n° 2 retournées, en quelque sorte, ne seraient plus en équilibre. Dans l'état de superposition il faut non seulement superposer les charges en chaque point, mais aussi les actions de la matière sur l'électricité, pour que, les couches doubles se trouvant anéanties par la superposition, les actions de la matière sur l'électricité s'annulent aussi. On est ainsi ramené au cas traité ci-dessus et la conclusion reste la même.

Remarquons du reste, pour ne plus y revenir, que les couches doubles étant en équilibre d'elles-mêmes sous l'influence des actions de la matière et produisant un champ nul en dehors de leur épaisseur extrêmement faible, on peut, dans les théorèmes concernant l'état d'équilibre, faire abstraction des couches doubles. C'est ce que je ferai dorénavant.

Enfin, comme dans toutes les démonstrations de ce genre, l'enceinte conductrice fermée, qu'on peut supposer aussi vaste que l'on veut, n'est là que pour former un écran électrique protégeant le système considéré des actions extérieures. Si celles-ci sont négligeables, il est évident que tout se passe comme si l'écran électrique existait. Du reste, presque toutes les expériences d'électricité se font à l'intérieur d'une enceinte fermée, la pièce où l'on opère.

38. *Énergie électrique.* — Dans le cas d'un système formé par une enceinte conductrice homogène contenant des conducteurs de même nature qu'elle et un diélectrique quelconque, l'excès d'énergie que présente le système dans l'état électrisé sur l'état non électrisé, les autres conditions restant les mêmes, est ce qu'on appelle l'*énergie électrique* du système.

Il est aisé de voir que, en désignant par M la charge d'une région qui présente un excès de potentiel V sur l'enceinte, l'énergie électrique ainsi définie W est donnée par

$$W = \frac{1}{2} \sum MV. \tag{1}$$

Pour cela, considérons un état d'équilibre électrique du système; multiplions les charges en chaque point par un même facteur x quelconque, nous obtiendrons ainsi un nouvel état d'équilibre, car toutes les conditions que doit remplir un champ électrique en équilibre (champ

nul à l'intérieur des conducteurs, rapport constant entre la densité superficielle et l'intensité du champ à la limite de la couche électrique, etc.) sont encore satisfaites et, dans ce nouvel état, nous savons que les différences de potentiel sont les premières multipliées par x.

Ce point établi, on arrive aisément à la relation (1) en suivant la marche indiquée par MM. Bichat et Blondlot (*Introduction à l'Électricité statique*, p. 79), que je rappelle succinctement en la mettant en harmonie avec ce qui précède.

L'accroissement d'énergie W du système pendant la charge est égal au travail des forces extérieures qui ont été employées pour vaincre les forces électriques. Comme W et, par conséquent, ce travail ne dépendent que de l'état initial (celui où le système n'est pas chargé) et de l'état final, on peut pour le calculer faire telle supposition qu'on veut sur la manière de passer de l'un à l'autre. Or, supposons la manière suivante : à chaque instant, pendant la charge, les diverses régions du système présentent la même fraction x de leur charge finale et, par conséquent, la même fraction x de leur excès de potentiel final sur l'enceinte; la quantité x variera ainsi de 0 à 1 pendant la charge.

A un moment quelconque, la charge Mx d'une région A, dont l'excès de potentiel est Vx, s'accroît d'une quantité $M\,dx$ par le transport, au moyen d'un petit corps mobile, de cette quantité d'électricité de l'enceinte jusqu'à A; le travail de la force électrique agissant sur le mobile est

$$-Vx \times M\,dx = -MVx\,dx;$$

celui de la force extérieure qui surmonte la force électrique est égal et de signe contraire; on a, par conséquent,

$$W = \sum MV \int_0^1 x\,dx = \frac{1}{2} \sum MV.$$

Cet accroissement d'énergie est l'*énergie électrique;* car, en vertu du principe des modifications infiniment lentes (n° 22), l'énergie calorifique du système n'a pu varier par cette charge infiniment lente.

Dans le cas considéré, où les conducteurs sont homogènes et de même nature que l'enceinte, si le système est déchargé sans qu'il y ait de travail fourni ni d'autre forme de l'énergie produite que l'énergie calorifique, l'énergie électrique W se transforme par la décharge en une quantité égale d'énergie calorifique : toute l'énergie électrique est ainsi *disponible* pour être transformée en une autre manifestation de l'énergie.

Dans le cas où les conducteurs ne sont plus ou homogènes ou de même nature, c'est par définition que la quantité $\frac{1}{2}\sum MV$ est appelée *énergie électrique*. Remarquons, en effet, que si, par des fils métalliques, on met les conducteurs en communication avec l'enceinte et si l'on décharge par un procédé quelconque le diélectrique, les conducteurs présentent encore un excès V_0 de potentiel sur l'enceinte s'ils ne sont pas de même nature qu'elle, d'où une charge M_0, les quantités M_0 et V_0 étant très faibles en général ; le système a donc encore, d'après la définition ci-dessus, une énergie électrique égale à $\sum\frac{1}{2}M_0V_0$, énergie électrique le plus souvent extrêmement faible vis-à-vis de l'énergie électrique primitive. Ainsi l'énergie disponible par la décharge est ici égale non à l'énergie électrique, comme dans le cas précédent, mais à

$$\sum\frac{1}{2}MV - \sum\frac{1}{2}M_0V_0.$$

Pourtant, comme, dans l'immense majorité des cas où l'on a à appliquer la notion d'énergie pour la décharge d'un système, le second terme est tout à fait négligeable vis-à-vis du premier, on n'a pas à en tenir compte.

39. *Capacité électrique.* — Il convient maintenant de généraliser la notion de *capacité électrique* employée déjà dans un cas particulier. Je crois utile de préciser la façon dont doit être présentée cette notion.

Considérons un conducteur homogène A placé seul à l'intérieur d'une enceinte conductrice B homogène aussi, mais dont la nature peut différer de celle du conducteur A ; entre les deux, un milieu diélectrique homogène ou hétérogène, mais non électrisé. Supposons d'abord que A possède une charge positive; en vertu de la loi de Faraday, la surface interne de B possède une charge négative égale. D'un point *a* de A, électrisé positivement, menons une ligne de force : celle-ci ne pouvant aboutir en un autre point de A, car deux de ses points auraient le même potentiel, ce qui est impossible (n° 34), aboutit à B ; d'ailleurs, nous savons que sur cette ligne le champ a toujours la même direction (n° 34), qui est ici celle de A vers B, puisqu'en *a* la densité superficielle étant positive, le champ est tourné vers l'extérieur de A; il en résulte que le potentiel diminue constamment sur cette ligne, en allant de A à B : *le corps* A *est à un potentiel plus élevé que* B. Dès lors, si nous envisageons tous les tubes de force qu'on peut mener de A à B, on voit qu'*en tous les points de* A *la densité superficielle est positive, en tous les points de* B *la densité superficielle est négative.*

Ce serait évidemment l'inverse si A était chargé négativement et il serait à un potentiel inférieur à celui de B ([1]).

Dans ces conditions : 1° la charge M de A a toujours la

([1]) Cette remarque simple permet de traiter aisément le cas d'un conducteur soumis à un phénomène d'influence et qu'on met en communication avec le sol : il fait partie alors de l'enceinte et partout sa densité superficielle est de signe contraire à celle du corps influençant.

même valeur pour une même différence de potentiel V entre A et B puisqu'il n'y a qu'un seul état d'équilibre; 2° le rapport $\frac{M}{V}$ reste le même si l'on multiplie en chaque point la charge par un facteur x, ce qui donne un nouvel état d'équilibre, puisque les deux termes M et V sont multipliés par x.

C'est ce rapport $\frac{M}{V}$, qui ne dépend que de la forme géométrique du système et de la nature du milieu diélectrique, qui a reçu le nom de *capacité électrique*

$$C = \frac{M}{V}. \tag{1}$$

Il est aisé de voir que la capacité pour une même forme géométrique du système est proportionnelle au pouvoir inducteur spécifique du diélectrique, quand celui-ci est homogène.

Pour cela, remarquons d'abord que, si avec un diélectrique homogène une fonction des coordonnées U représente en tous les points du diélectrique le potentiel, comme sa laplacienne ΔU est nulle et qu'elle prend sur les conducteurs A et B les valeurs assignées au potentiel, pour ces mêmes valeurs du potentiel de A et de B, la même fonction U représentera encore en tout point du diélectrique le potentiel quand le diélectrique homogène sera d'une autre nature. Il en résulte que la dérivée de U par rapport à la normale n en un point d'un conducteur A ou B a la même valeur, et, par conséquent, le champ ψ pris à la limite de la couche électrique qui recouvre le conducteur a aussi la même valeur $\left(\psi = -\frac{dU}{dn}\right)$. Or, en vertu de la relation $4\pi\mu = K\psi$, on voit qu'en un même point le rapport des densités superficielles μ_1 et μ_2, dans le cas des diélectriques de pouvoir inducteur K_1 et

K_2 sera donné par

$$(2) \qquad \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{K_1}{K_2}.$$

Par conséquent, les charges M_1 et M_2, correspondant à K_1 et K_2, étant proportionnelles à ces quantités, quand la différence de potentiel V reste la même, les capacités C_1 et C_2 sont proportionnelles aux pouvoirs inducteurs spécifiques tels qu'ils ont été définis plus haut au moyen de la tension électrique. La définition donnée dans ce Mémoire du pouvoir inducteur spécifique revient donc bien à la définition habituelle.

Cherchons la valeur de la capacité dans le cas très simple d'un système formé de deux surfaces conductrices sphériques et concentriques, de rayons R_1 et R_2, séparées par un diélectrique homogène de pouvoir inducteur spécifique K, non électrisé. Comme les lignes de force sont des rayons de ces sphères par raison de symétrie, un cône ayant pour sommet le centre O des sphères est un tube de forces entre celles-ci.

Considérons un de ces cônes et soit ω son angle solide; écrivons que le flux d'induction a la même valeur à travers la section du tube de force passant par un point A, où l'intensité du champ est φ, situé à une distance ρ du centre O, qu'a la distance R_1 de ce centre où l'intensité du champ a pour valeur $\psi = \frac{4\pi\mu_1}{K}$, en désignant par μ_1 la densité superficielle sur la sphère de rayon R_1; on a

$$(3) \qquad K\omega\rho^2\varphi = K\omega R_1^2\psi = 4\pi\omega R_1^2\mu_1 = M\omega,$$

en désignant par M la charge $4\pi R_1^2\mu_1$ de la sphère intérieure, d'où

$$(4) \qquad \varphi = \frac{M}{K}\frac{1}{\rho^2}.$$

Il résulte de là que le travail accompli par la force électrique agissant sur un corps chargé de l'unité d'électricité allant d'une des surfaces sphériques à l'autre, c'est-à-dire la différence de potentiel V de ces deux surfaces, est donnée par

$$(5) \qquad V = \int_{R_1}^{R_2} \varphi \, d\rho = \frac{M}{K} \int_{R_1}^{R_2} \frac{d\rho}{\rho^2} = \frac{M}{K}\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right).$$

D'où, pour la capacité C,

$$(6) \qquad C = \frac{M}{V} = \frac{K}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} = \frac{K R_1 R_2}{R_2 - R_1}.$$

Si le rayon de la sphère extérieure tend vers l'infini, on a, en posant $R_1 = R$,

$$(7) \qquad C = KR.$$

Cette capacité devient

$$C = R$$

dans le cas où le milieu diélectrique est le vide.

Cet exemple est classique, parce qu'il est commode pour montrer que la capacité électrique est homogène à une longueur.

40. *Condensateur.* — Définition habituelle des condensateurs et des armatures, en commençant par les condensateurs fermés, puis en se servant des relations (6) du paragraphe précédent ou de la relation (8) du n° 28

$$\left(C = \frac{KS}{4\pi e}\right);$$

on passe au cas du condensateur fermé à diélectrique infiniment mince, et enfin au cas d'un condensateur ouvert à armatures parallèles et très voisines, mais de forme quelconque.

41. *Théorème sur les déformations d'un condensateur.* — Supposons que les armatures d'un condensateur soient

isolées de façon à conserver leur charge M pendant une déformation infiniment lente de ce condensateur (écartement des armatures, déplacement d'un diélectrique, etc.). Le travail des forces extérieures qui équilibrent les forces électriques est égal et de signe contraire au travail T de ces forces

$$(1) \qquad W = -T,$$

puisqu'aucune variation de force vive ne résulte de cette déformation. Or, le travail W des forces extérieures fait varier d'autant l'énergie du condensateur; comme l'énergie calorifique ne varie pas par cette déformation infiniment lente (nº 22), il n'y a que la forme électrique $\left(\frac{1}{2}\frac{M^2}{C}\right)$ de l'énergie qui peut ainsi varier; on a donc, puisque M est constant,

$$(2) \qquad W = \frac{M^2}{2}\left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1}\right),$$

C_1 et C_2 représentant la capacité du système avant et après la déformation; d'où

$$(3) \qquad T = \frac{M^2}{2}\left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_2}\right).$$

Si la transformation est infiniment petite, il vient

$$(4) \qquad dT = \frac{1}{2}\frac{M^2}{C^2}dC = \frac{1}{2}V^2 dC,$$

en désignant par V la différence de potentiel des armatures.

Comme il est évident que, pour une même déformation, le travail dT des forces électriques et la variation dC de la capacité restent les mêmes si les armatures sont isolées, comme nous l'avons supposé, ou ne le sont pas, la relation (4) s'applique dans tous les cas.

Ces relations très simples (3 et 4) permettent de résoudre facilement un grand nombre de questions.

Je vais en faire plusieurs applications.

42. *La capacité du système formé d'un conducteur placé au milieu d'une enceinte de grandeur infinie ne dépend pas de la forme et des dimensions de l'enceinte.* — En considérant comme une quantité finie la charge M du conducteur et comme un infiniment petit du premier ordre ε le rapport d'une dimension linéaire du conducteur A à la distance de celui-ci à l'enceinte, on voit, en vertu de la loi de Faraday, que la densité superficielle à la surface interne de l'enceinte est une infiniment petite du second ordre $\left(\mu = \frac{M}{S}\right)$. La valeur de la tension superficielle est donc un infiniment petit du quatrième ordre $(K\tau = 2\pi\mu^2)$; il en résulte que, dans une déformation finie de l'enceinte, le travail des forces électriques T est un infiniment petit du second ordre et que dans une déformation donnant un déplacement infini des points de l'enceinte (dans le sens de l'agrandissement), le travail est un infiniment petit du premier ordre; on a donc, d'après la relation (3) du paragraphe précédent, puisque T est un infiniment petit,

$$C_1 = C_2.$$

Ainsi, la capacité du système ne varie pas par cette déformation.

Dans une enceinte infinie, la capacité du système ne dépend donc que de la forme du conducteur considéré. De là l'usage de parler de la *capacité* de ce conducteur; mais ce ne peut être là qu'une ellipse de langage, car, de même qu'il n'y a pas de potentiel en valeur absolue, il ne peut y avoir de capacité d'un conducteur pris isolément. Cette conception théorique inexacte a déjà été condamnée par Faraday.

43. *Force agissant sur une partie d'un condensateur.* — Supposons que la déformation d'un condensateur consiste uniquement dans un déplacement linéaire infiniment petit da d'une partie du condensateur.

En appelant F la projection sur la direction du déplacement de la force électrique agissant sur la partie qui se déplace, on a pour le travail des forces électriques

$$dT = F\,da, \tag{1}$$

et, en vertu de la relation (4) du n° 41, il vient

$$F\,da = \frac{1}{2}V^2 dC,$$

d'où

$$F = \frac{1}{2}V^2 \frac{dC}{da}. \tag{2}$$

Il suffit donc de déterminer la dérivée $\frac{dC}{da}$ de la capacité par rapport à trois déplacements linéaires rectangulaires pour avoir les trois composantes de la force électrique agissant sur la partie considérée.

Supposons maintenant que la déformation du condensateur consiste uniquement dans la rotation infiniment petite $d\omega$ autour d'un certain axe d'une partie du condensateur. En appelant c le moment par rapport à cet axe des forces électriques agissant sur cette partie, on a

$$dT = c\,d\omega, \tag{3}$$

d'où, en vertu de la relation (4) du n° 41, il vient

$$c\,d\omega = \frac{1}{2}V^2 dC,$$

d'où

$$c = \frac{1}{2}V^2 \frac{dC}{d\omega}. \tag{4}$$

Il suffit de déterminer la dérivée $\frac{dC}{d\omega}$ de la capacité par

rapport aux rotations autour des trois axes rectangulaires pour avoir les moments des trois couples électriques composants.

Les relations (2) et (4) sont très utiles, en particulier pour établir[1] la théorie des électromètres. Je vais m'en servir dans la détermination des forces qui agissent à la limite de deux diélectriques.

44. *Force agissant à la surface de séparation de deux diélectriques.* — Le théorème précédent permet de montrer aisément que la surface de séparation de deux diélectriques, même non électrisés, est soumise à des forces quand elle est placée dans un champ électrique. Ces forces disparaissant lorsque le champ devient nul méritent encore le nom de forces *électriques,* mais elles sont d'un genre différent de celles qui agissent sur un corps électrisé, car elles ne sont pas forcément dans le sens du champ et peuvent même, dans certains cas, lui être perpendiculaires. Je vais établir l'existence de ces forces dans deux cas particuliers simples, avant d'établir leur intensité, leur direction et leur sens dans le cas général.

Considérons un condensateur formé par deux armatures parallèles PP′, QQ′ (*fig.* 6), rectangulaires, ayant des dimensions linéaires qu'on peut considérer comme infinies vis-à-vis de leur distance e. Entre les deux armatures se trouve une lame diélectrique LL′ ayant ses faces parallèles aux armatures, d'épaisseur c. Cette lame LL′ est formée de deux parties homogènes ayant des pouvoirs inducteurs spécifiques K_1 et K_2 différents, ces parties étant séparées par un plan S perpendiculaire aux faces des armatures. Pour fixer les idées, je supposerai les faces des armatures verticales, les bords de longueur b étant horizontaux, et le plan de séparation des deux diélectriques horizontal, K_1 et K_2 représentant alors respectivement les pouvoirs inducteurs spécifiques de la substance qui forme

la partie supérieure, et de la substance qui forme la partie inférieure de la lame. Ce plan de séparation est placé entre les armatures, loin des bords supérieurs ou inférieurs de celles-ci. Je supposerai aussi que la lame diélectrique en haut et en bas déborde assez largement les arma-

Fig. 6.

tures pour que ses bords inférieurs ou supérieurs soient en dehors du champ, quand le condensateur est chargé. Enfin, entre la lame et les armatures existe un autre diélectrique de pouvoir inducteur spécifique K′ qui baigne les deux faces de la lame et les deux armatures.

Donnons à la lame un déplacement infiniment petit *da* dans la direction verticale et dans le sens de bas en haut; en vertu de la relation

$$F = \frac{1}{2} V^2 \frac{dC}{da},$$

si la dérivée $\frac{dC}{da}$ de la capacité C par rapport à ce déplacement n'est pas nulle, une force électrique agira sur la lame mixte ayant pour composante verticale F, cette compo-

sante étant dirigée de bas en haut si $\frac{dC}{da}$ est positif, de haut en bas si cette dérivée est négative. Calculons $\frac{dC}{da}$. Pour cela, remarquons qu'entre les armatures, loin de la surface de séparation S et des bords des armatures, les surfaces équipotentielles étant par raison de symétrie des plans parallèles aux armatures, les lignes de force sont des droites perpendiculaires à celles-ci. Suivons une de ces lignes de forces : en représentant par K le pouvoir inducteur spécifique de la portion de la lame mixte traversée par cette ligne de force (K étant égal à K_1 ou à K_2), par μ' la densité superficielle au point où la ligne de force touche les armatures (μ' étant égal à μ_1' ou μ_2', suivant que la ligne de force traverse la partie supérieure ou inférieure de la lame), en représentant par φ' et par φ les intensités du champ dans les diélectriques K' et K, on a, puisque les tubes de force sont des cylindres,

$$(1) \qquad \varphi' K' = \varphi K \qquad V = \varphi'(e-c) + \varphi c \qquad \frac{4\pi\mu'}{K'} = \varphi',$$

d'où

$$(2) \qquad \mu' = \frac{1}{4\pi} \frac{KK'V}{K(e-c)+K'c}.$$

Suivant que K est égale à K_1 ou à K_2, on a

$$(3) \quad \mu'_1 = \frac{1}{4\pi} \frac{K_1 K' V}{K_1(e-c)+K'c}, \qquad \mu'_2 = \frac{1}{4\pi} \frac{K_2 K' V}{K_2(e-c)+K'c}.$$

Or, en maintenant constante la différence de potentiel V des armatures, quand on soulève la lame de da, on fait varier la charge des armatures de la quantité

$$(4) \qquad V\,dC = (\mu'_2 - \mu'_1)\,b\,da,$$

en négligeant seulement une quantité infiniment petite du second ordre dans le second membre, due à ce que près des bords verticaux des armatures, dans une région

infiniment petite vis-à-vis de l'étendue de celles-ci, les densités superficielles n'ont plus la même valeur que loin des bords.

On déduit de là

$$(4)\quad \frac{dC}{da}=\frac{(\mu'_2-\mu'_1)b}{V}=\frac{bK'}{4\pi}\left[\frac{K_2}{K_2(e-c)+K'c}-\frac{K_1}{K_1(e-c)+K'c}\right],$$

d'où enfin

$$(5)\qquad F=\frac{V^2bK'}{8\pi}\left[\frac{K_2}{K_2(e-c)+K'c}-\frac{K_1}{K_1(e-c)+K'c}\right].$$

Si la lame est à égale distance des armatures, un déplacement horizontal da de la lame donnant $\frac{dC}{da}=0$, la force qui agit sur la lame n'a pas de composante horizontale. Dans ce cas, la force est verticale et sa valeur F est donnée par la relation (5). Cette force pousse l'ensemble des deux diélectriques qui constituent la lame de bas en haut ou de haut en bas, suivant que la valeur de F est positive ou négative, c'est-à-dire suivant que K_2 est plus grand ou plus petit que K_1. Dans le premier cas, cette force électrique se retranche de la pesanteur; dans le second cas, elle s'y ajoute.

Si la lame mixte a une largeur égale à la distance des armatures (ou infiniment voisine de celle-ci), on a $e=c$; les lignes de force sont des droites perpendiculaires aux armatures même dans le voisinage de la surface de séparation S des deux diélectriques, et partout le champ a pour intensité $\varphi=\frac{V}{e}$. La relation (5) peut alors s'écrire

$$(6)\qquad F=\frac{be\varphi^2}{8\pi}(K_2-K_1)=be\left(\frac{K_2\varphi^2}{8\pi}-\frac{K_1\varphi^2}{8\pi}\right).$$

Cette force, ne dépendant que des propriétés du champ et des diélectriques à la surface de séparation S, ne peut avoir son siège qu'à cette surface, à l'étendue de laquelle

elle est proportionnelle; dans ce cas, cette force électrique, comme on le voit, est normale aux lignes de force.

La relation (5) se prête facilement à plusieurs vérifications expérimentales.

Supposons d'abord une lame diélectrique, en paraffine par exemple, de pouvoir inducteur spécifique K, suspendue verticalement sous le plateau d'une balance entre les armatures verticales baignées par l'air, de façon que le bord inférieur plan horizontal de la lame soit environ à mi-hauteur des armatures et le bord supérieur de la lame beaucoup au-dessus de celles-ci. La lame mixte est dans ce cas constituée par la paraffine et par l'air; on a donc à faire

$$K_1 = K, \qquad K_2 = K' = 1,$$

et la relation (5) devient

$$(7) \quad F = \frac{V^2 b}{8\pi}\left[\frac{1}{e} - \frac{K}{K(e-c)+c}\right] = -\frac{V^2 bc(K-1)}{8\pi e[K(e-c)+c]}.$$

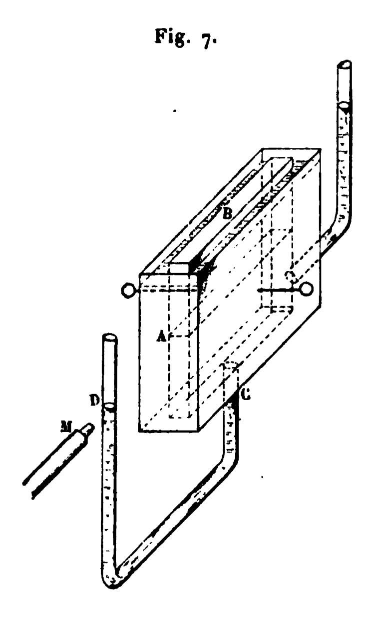
La force étant négative est dirigée dans le sens de la pesanteur.

J'ai fait cette expérience; comme sens et comme grandeur, elle a donné exactement le résultat prévu par la relation (7). Les détails de l'expérience seront publiés dans un prochain Mémoire.

Une autre vérification peut être faite avec un diélectrique liquide placé dans une boîte d'ébonite rectangulaire B (*fig.* 7), à parois très minces, placée elle-même dans une caisse rectangulaire A en ébonite, dont les faces internes parallèles aux parois de la boîte B sont verticales et garnies chacune d'une plaque de laiton formant deux armatures parallèles aux parois verticales de la boîte B. L'intérieur de cette boîte communique avec un tube de verre deux fois recourbé, la branche verticale C débouchant à la partie inférieure de la boîte B. On verse le

liquide diélectrique (huile de paraffine, par exemple), dans la boîte B à mi-hauteur environ des armatures; ce liquide s'élève à la même hauteur dans la seconde branche D du tube de verre, où le niveau est observé, par exemple, avec un microscope M à micromètre oculaire. On peut : 1° laisser de l'air dans la boîte A; 2° verser le même

Fig. 7.



liquide dans la boîte A, de façon qu'il s'élève à la même hauteur dans les boîtes A et B; 3° enfin, remplir complètement du même liquide la boîte A. La relation (5) donne alors, suivant ces trois cas :

Premier cas.

$K' = K_1 = 1$, $K_2 = K$ (pouvoir inducteur spécifique du liquide).

$$(8)\quad F = \frac{V^2 b}{8\pi}\left[\frac{K}{K(e-c)+c} - \frac{1}{e}\right] = \frac{V^2 bc(K-1)}{8\pi e[K(e-c)+c]}.$$

Deuxième cas.

$$K_1 = 1, \quad K_2 = K, \quad c = e.$$

Si l'on ne considère que la force F qui agit sur la surface du liquide bc contenu dans la boîte, il faut réduire la force donnée par la relation (5) qui s'applique à la surface totale be, dans le rapport $\frac{bc}{be} = \frac{c}{e}$; d'où

$$(9) \qquad F = \frac{V^2 bc(K-1)}{8\pi e^2}.$$

Troisième cas.

$$K_1 = 1, \quad K' = K_2 = K,$$

$$(10) \quad F = \frac{V^2 bK}{8\pi}\left[\frac{1}{e} - \frac{1}{e - c + Kc}\right] = \frac{V^2 bcK(K-1)}{8\pi e[e + (K-1)c]}.$$

Dans ces trois cas la force est positive, c'est-à-dire dirigée de bas en haut; mais sa valeur n'est pas la même. Elle a pour effet de faire monter un peu le liquide dans la boîte B, de le faire descendre dans le tube D, et c'est cette dénivellation, qui se produit au moment où l'on charge le condensateur, qui est évaluée au moyen du microscope. En désignant, en effet, par x la quantité dont s'abaisse le liquide en D, par y la quantité dont il s'élève dans la boîte B, par s la section du tube D à l'endroit où s'arrête le liquide, par d la masse spécifique de celui-ci, par g l'intensité de la pesanteur, on a

$$(11) \qquad sx = ybc,$$

$$(12) \qquad F = bc(x+y)gd = bcx\left(1 + \frac{s}{bc}\right)gd,$$

$$(13) \qquad x = \frac{F}{bc\left(1 + \frac{s}{bc}\right)gd}.$$

J'ai fait les trois expériences que je viens d'indiquer :

le résultat a été pleinement d'accord avec les formules ci-dessus. Les détails de ces expériences seront donnés dans le Mémoire annoncé plus haut ([1]).

Le second cas particulier que je vais considérer est celui où les lignes de force sont normales à la surface de séparation de deux diélectriques. Supposons un condensateur dont les armatures sont des plans parallèles de dimensions linéaires infinies vis-à-vis de leur distance e; pour fixer les idées je supposerai ces armatures horizontales. Entre les deux se trouvent deux diélectriques différents séparés par un plan parallèle aux armatures; soient K_1 et K_2 les pouvoirs inducteurs spécifiques du diélectrique supérieur et du diélectrique inférieur et a l'épaisseur du diélectrique inférieur. Dans ces conditions, une ligne de force est une droite verticale; le champ a une intensité constante φ_1 dans le diélectrique supérieur, une intensité constante φ_2 dans le diélectrique inférieur, et l'on a

$$(14) \qquad \varphi_1 K_1 = \varphi_2 K_2.$$

La différence de potentiel V des armatures est donnée par

$$(15) \qquad V = \varphi_2 a + \varphi_1(e-a) = \left(a\frac{K_1}{K_2} + e - a\right)\varphi_1,$$

et la densité superficielle μ par

$$(16) \qquad 4\pi\mu = K_1\varphi_1 = K_2\varphi_2,$$

([1]) L'expérience du deuxième cas ne diffère, du reste, que par la disposition expérimentale d'une expérience due à M. Quincke (*Wied. Ann.*, t. XIX, p. 705, 1883; t. XXVIII, p. 529, 1886; t. XXXII, p. 530, 1887) faite en vue de vérifier la théorie de Maxwell sur les pressions et tensions dans un diélectrique (*voir* ci-après). Quoique un peu complexe, l'expérience de M. Quincke a mis en évidence, pour la première fois, l'existence des forces électriques normales aux lignes de force agissant à la surface de séparation d'un liquide diélectrique et de l'air. C'est la seule expérience sur ce sujet qui, à ma connaissance, ait été faite avant les miennes.

d'où

$$(17)\qquad \mu = \frac{1}{4\pi}\frac{K_1 K_2 V}{aK_1 + (e-a)K_2}.$$

En appelant S la surface des armatures, la capacité C est donnée, en négligeant un infiniment petit par rapport à C dû à l'effet des bords, par

$$(18)\qquad CV = S\mu = \frac{S}{4\pi}\frac{K_1 K_2 V}{aK_1 + (e-a)K_2},$$

d'où

$$(19)\qquad C = \frac{S}{4\pi}\frac{K_1 K_2}{aK_1 + (e-a)K_2}.$$

Si donc l'épaisseur a du diélectrique inférieur varie (comme on peut le réaliser si ce diélectrique est un liquide et l'autre un fluide non miscible avec lui), la capacité variera et l'on aura

$$(20)\qquad \frac{dC}{da} = -\frac{S}{4\pi}\frac{K_1 K_2 (K_1 - K_2)}{[aK_1 + (e-a)K_2]^2}.$$

Par conséquent, la surface de séparation est soumise à une force, normale par raison de symétrie et donnée, d'après la relation (2) du n° 43, par

$$(21)\qquad F = \frac{1}{2}V^2\frac{dC}{da} = -\frac{SV^2}{8\pi}\frac{K_1 K_2 (K_1 - K_2)}{[aK_1 + (e-a)K_2]^2} = S\left(\frac{K_1\varphi_1^2}{8\pi} - \frac{K_2\varphi_2^2}{8\pi}\right).$$

La force est positive, c'est-à-dire dirigée de bas en haut, si K_2 est plus grand que K_1.

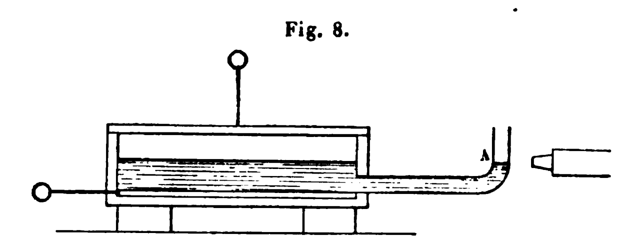
L'expérience paraît facile à réaliser avec l'appareil représenté (*fig.* 8); il doit se produire un abaissement du liquide dans le tube A du même ordre de grandeur que dans les expériences précédemment indiquées [1].

---

[1] Je n'ai pas encore fait cette expérience.

J'arrive maintenant au cas général, celui où les lignes de forces font un angle quelconque avec la surface de séparation des deux diélectriques. Pour cela, considérons le condensateur décrit au n° 36, représenté *fig.* 5 et *fig.* 9.

Fig. 8.



Disposons horizontalement, pour fixer les idées, le plan de séparation YAX des deux diélectriques. Supposons les armatures AA_1 et BB_1 limitées en haut, les armatures AA_2 et BB_2 limitées en bas par des plans A_1B_1 et A_2B_2, respectivement perpendiculaires à ces armatures et les coupant suivant des droites horizontales, et limitons ces armatures latéralement par des plans verticaux perpendiculaires à celles-ci.

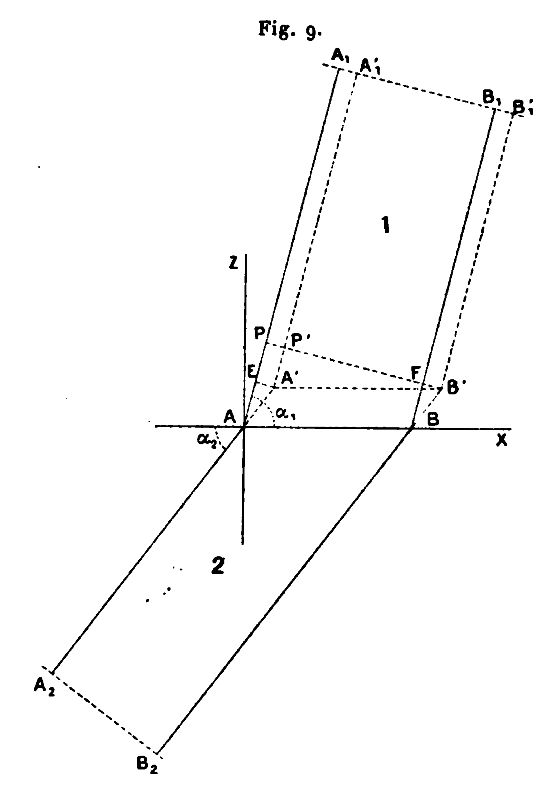
Représentons par a_1, a_2 et b les longueurs AA_1, AA_2 et la largeur des armatures parallèles à l'axe AY; comme ci-dessus, nous supposons a_1, a_2 et b infinis vis-à-vis de la distance des armatures. Toutes les parties de la surface de séparation AB des deux diélectriques, qui ne sont pas dans le voisinage des bords latéraux, étant dans les mêmes conditions par rapport au champ électrique, la force électrique par unité de surface a la même valeur en toutes ces parties, d'après le principe de l'action de milieu. Représentons par X, Y et Z les composantes de cette force par unité de surface suivant les trois axes de coordonnées. On voit tout de suite que, la force étant dans le plan d'incidence des lignes de force par raison de symétrie, $Y = 0$.

Pour déterminer X et Z, nous allons considérer succes-

sivement deux déformations de ce condensateur et faire application de la relation (4) du n° 41.

Comme première déformation, supposons que la surface de séparation AB (*fig.* 9) des deux diélectriques se dé-

Fig. 9.



place parallèlement à elle-même d'une quantité infiniment petite et vienne en A'B', les armatures A_2A et B_2B s'allongeant des quantités infiniment petites $AA' = BB' = da_2$, et les armatures AA_1 et BB_1 se déplaçant parallèlement de façon à occuper les positions $A'A'_1$ et $B'B'_1$, en se raccourcissant des quantités $AE = BF = -da_1$. On a

$$(22) \qquad da_1 = -da_2\cos(\alpha_1 - \alpha_2).$$

Cherchons d'abord la variation de capacité dC de ce condensateur; pour cela, remarquons que la surface A_2A_1 variant de $b\,da_2$, et A_1A variant de $b\,da_1$, la charge de l'armature A_1AA_2 pour une même différence de potentiel V des armatures varie de $\mu_1 b\,da_1 + \mu_2 b\,da_2$ et, par conséquent, la capacité varie d'une quantité dC donnée par

$$(23)\quad dC = \frac{\mu_1 b\,da_1 + \mu_2 b\,da_2}{V} = \frac{b}{V}[\mu_2 - \mu_1 \cos(\alpha_1 - \alpha_2)]\,da_2$$

qui, en vertu des relations (11) du n° 36, devient

$$(24)\qquad dC = \frac{b}{4\pi l}\left[\frac{K_2}{\sin\alpha_2} - \frac{K_1\cos(\alpha_1-\alpha_2)}{\sin\alpha_1}\right]da_2.$$

Évaluons maintenant le travail dT des forces électriques. Ce travail se compose :

1° Du travail de la force qui agit sur la surface de séparation AB des deux diélectriques; la force agissant sur la surface totale de AB, d'étendue bl, a pour composante, à un infiniment petit près dû à l'influence des bords latéraux, blX suivant AX et blZ suivant AZ; le travail de cette force est donc égal à

$$blX\,da_2\cos\alpha_2 + blZ\,da_2\sin\alpha_2;$$

2° Du travail des forces de tension électrique agissant sur les éléments AA′ et BB′ des armatures; ces surfaces étant infiniment petites et éprouvant un déplacement infiniment petit, le travail de ces forces électriques est un infiniment petit du second ordre, dont il n'y a pas à tenir compte;

3° Du travail des forces de tension électrique agissant sur $A'A'_1$ et $B'B'_1$. Abaissons de la droite qui se projette en B′ un plan B′P′P perpendiculaire à AA_1; les forces agissant sur les parties A'_1P' et B'_1B' étant égales et diamétralement opposées, leurs points d'application subissant

des déplacements égaux et de même sens, la somme des travaux de ces forces est nulle. Il ne reste donc qu'à évaluer le travail des forces de tension agissant sur la surface finie A'P', d'étendue $bl\cos\alpha_1$, subissant un déplacement $A'E = PP' = da_2 \sin(\alpha_1 - \alpha_2)$.

Ce travail est

$$bl\cos\alpha_1 \frac{2\pi\mu_1^2}{K_1} da_2 \sin(\alpha_1 - \alpha_2) = \frac{K_1 bl V^2 \cos\alpha_1 \sin(\alpha_1 - \alpha_2)}{8\pi l^2 \sin^2\alpha_1} da_2.$$

On a donc, pour la totalité des travaux dT des forces électriques pendant la déformation considérée

$$(25)\quad dT = bl\left[X\cos\alpha_2 + Z\sin\alpha_2 + \frac{K_1 V^2 \cos\alpha_1 \sin(\alpha_1 - \alpha_2)}{8\pi l^2 \sin^2\alpha_1}\right] da_2;$$

d'après les relations (24) et (25), la relation (4) du n° 41 donne

$$(26)\quad X\cos\alpha_2 + Z\sin\alpha_2 + \frac{K_1 V^2 \cos\alpha_1 \sin(\alpha_1 - \alpha_2)}{8\pi l^2 \sin^2\alpha_1} = \frac{V^2}{8\pi l^2}\left[\frac{K_2}{\sin\alpha_2} - \frac{K_1\cos(\alpha_1 - \alpha_2)}{\sin\alpha_1}\right],$$

d'où

$$(27)\quad X\cos\alpha_2 + Z\sin\alpha_2 = \frac{V^2}{8\pi l^2}\left[\frac{K_2}{\sin\alpha_2} - \frac{K_1\sin(2\alpha_1 - \alpha_2)}{\sin^2\alpha_1}\right].$$

En introduisant à la place de V les intensités φ_1 et φ_2 du champ dans les deux diélectriques et se servant pour cela des relations (10) du n° 36

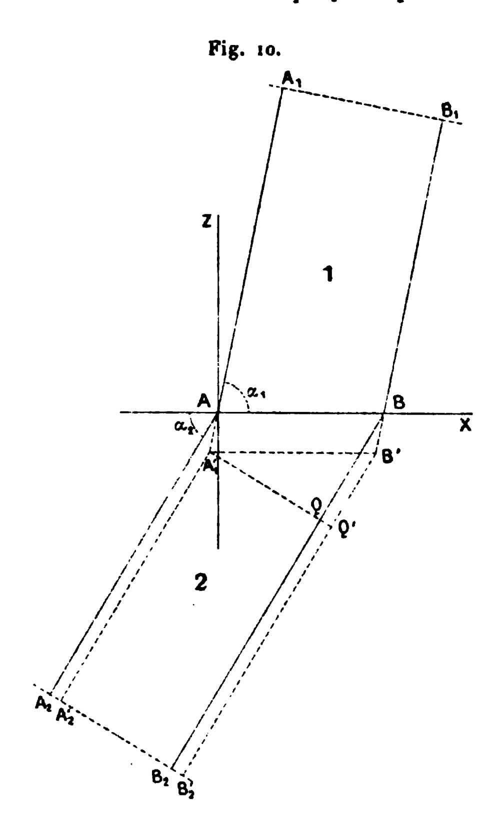
$$\left(\frac{V^2}{l^2} = \varphi_1^2\sin^2\alpha_1 = \varphi_2^2\sin^2\alpha_2\right)$$

$$(28)\quad X\cos\alpha_2 + Z\sin\alpha_2 = \frac{K_2\varphi_2^2\sin\alpha_2}{8\pi} - \frac{K_1\varphi_1^2\sin(2\alpha_1 - \alpha_2)}{8\pi}.$$

Au lieu de la transformation que nous avons fait subir au condensateur, faisons-lui subir une seconde transformation, tout à fait analogue à la première, mais dans

laquelle la surface de séparation AB des deux diélectriques s'abaisse, en A′B′, d'une quantité infiniment petite, les armatures A_1A et B_1B s'allongeant, les armatures AA_2 et BB_2 se raccourcissant et se déplaçant parallèlement à

Fig. 10.



elles-mêmes, comme l'indique la *fig.* 10. Le même raisonnement fournit alors la relation

$$(29)\quad X\cos\alpha_1 + Z\sin\alpha_1 = -\frac{K_1\varphi_1^2\sin\alpha_1}{8\pi} + \frac{K_2\varphi_2^2\sin(2\alpha_2 - \alpha_1)}{8\pi}.$$

Cette relation peut, du reste, être déduite immédiatement de (28), en remarquant que le rôle des deux diélec-

triques étant interverti et le sens du déplacement changé, il suffit de permuter les indices 1 et 2, en changeant le signe des termes qui renferment X et Z.

De (28) et (29) on déduit

$$(30)\quad \left\{\begin{aligned} Z &= \frac{K_1\varphi_1^2\cos 2\alpha_1}{8\pi} - \frac{K_2\varphi_2^2\cos 2\alpha_2}{8\pi}, \\ X &= \frac{K_2\varphi_2^2\sin 2\alpha_2}{8\pi} - \frac{K_1\varphi_1^2\sin 2\alpha_1}{8\pi} = 0 \end{aligned}\right.$$

La valeur de X est nulle, car on a

$$(31)\quad \left\{\begin{aligned} K_2\varphi_2\cos\alpha_2 &= K_1\varphi_1\cos\alpha_1, \\ \varphi_2\sin\alpha_2 &= \varphi_1\sin\alpha_1, \end{aligned}\right.$$

puisque, comme il a été établi au n° 36, α_1 et α_2 sont les angles que forment, avec la normale, les lignes de forces dans les deux milieux. Or, en multipliant membre à membre les deux relations (31), il vient

$$(32)\quad \tfrac{1}{2}K_2\varphi_2^2\sin 2\alpha_2 = \tfrac{1}{2}K_1\varphi_1^2\sin 2\alpha_1.$$

Puisque X et Y sont nuls, *la force électrique, qui agit sur la surface de séparation des deux diélectriques, est normale à cette surface.* Sa valeur est donnée par la valeur de Z.

En vertu de la relation (32), on peut écrire cette valeur

$$(33)\quad Z = \frac{K_2\varphi_2^2\sin 2(\alpha_2 - \alpha_1)}{8\pi\sin 2\alpha_1}.$$

On voit que si $K_2 > K_1$, comme on a, en vertu de

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{\operatorname{tang}\alpha_2}{\operatorname{tang}\alpha_1},$$

l'inégalité $\alpha_2 > \alpha_1$, $\sin 2(\alpha_2 - \alpha_1)$ est positif et, par conséquent, la valeur de Z étant positive, la force est tournée

vers le diélectrique n° 1 : *la force électrique, qui agit à la surface de séparation des deux diélectriques, est tournée du côté du diélectrique dont le pouvoir inducteur spécifique est le plus faible.*

La force, qui agit sur un élément d'étendue ds de la surface de séparation de deux diélectriques, ne peut dépendre que de l'état du champ et de la nature des deux diélectriques dans le voisinage immédiat de l'élément considéré d'après le principe de l'action du milieu. Que cette surface de séparation soit plane ou courbe et quelle que soit la disposition des corps qui constituent le champ, pour les mêmes valeurs K_1 et K_2, φ_1 et φ_2, α_1 et α_2 des pouvoirs inducteurs spécifiques, des intensités du champ, des angles de la direction du champ avec la normale à la surface de part et d'autre de celle-ci, la force agissant sur l'élément ds sera la même que dans le cas particulier que nous venons de considérer. Par conséquent, en toute généralité :

La force électrique, qui agit sur un élément d'étendue ds pris sur la surface de séparation de deux diélectriques, est normale à cette surface, tournée vers le diélectrique dont le pouvoir inducteur spécifique est le plus faible et son intensité est égale à $Z\,ds$, la grandeur Z étant donnée par la relation (30).

Cette relation générale comprend, comme il est facile de le voir, les deux cas particuliers que nous avons traités tout d'abord :

1°

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{\pi}{2};$$

d'où

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi \qquad \text{et} \qquad Z = \frac{(K_2 - K_1)\varphi^2}{8\pi};$$

2°

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 0$$

d'où

$$Z = \frac{K_1\varphi_1^2 - K_2\varphi_2^2}{8\pi}.$$

Ces relations sont en parfait accord avec les hypothèses de Maxwell, sur l'état d'un diélectrique placé dans un champ électrique. Je rappelle que, suivant cette hypothèse, si l'on détache par la pensée un parallélépipède rectangle infiniment petit d'un diélectrique homogène, de façon qu'une de ses arêtes soit dans la direction du champ, les bases perpendiculaires à cette direction seraient soumises à des tractions normales, ayant pour valeur $\frac{K\varphi^2}{8\pi}$ par unité de surface, et les bases parallèles à la direction du champ seraient soumises à des pressions normales ayant aussi pour valeur $\frac{K\varphi^2}{8\pi}$.

L'exactitude des conséquences de cette hypothèse de Maxwell, en ce qui concerne les forces qui se produisent à la limite de deux diélectriques, constatée par l'expérience de M. Quincke, signalée plus haut, et par les miennes, ne peut prouver la parfaite exactitude de cette hypothèse, puisqu'on peut, comme je viens de le montrer, établir la nécessité de l'existence de ces forces et leur valeur *a priori* sans faire aucune hypothèse. M. H. Poincaré [1] a montré, du reste, que cette hypothèse de Maxwell n'était nullement nécessaire pour expliquer les phénomènes électrostatiques par des actions de milieu. Il a même fait remarquer son peu de vraisemblance [2].

45. *Champ produit par un point électrisé. — Formule de Coulomb.* — Considérons un condensateur formé de deux surfaces sphériques concentriques A et B de centre O,

---

(1) *Cours de Physique mathématique; Électricité et Optique*, par M. H. Poincaré, rédigé par M. J. Blondin, §§ 79 et 80, p. 86; 1890.

(2) *Loc. cit.*, §§ 82, 83 et 84.

A étant la surface intérieure, ayant respectivement pour rayons R_1 et R_2; entre ces deux surfaces, deux diélectriques homogènes non électrisés, séparés par une surface sphérique de centre O; désignons par K_1 et K_2 le pouvoir inducteur spécifique du diélectrique 1 qui touche A et du diélectrique 2 qui touche la surface sphérique enveloppe B. Si l'armature A présente sur B un excès de potentiel V, un champ électrique existe dans les milieux 1 et 2. Par raison de symétrie, les tubes de force sont des cônes ayant O pour sommet, et le champ a la même valeur à une même distance du centre O. Désignons par r la distance au centre O d'un point P situé dans le diélectrique 2, en représentant par φ l'intensité du champ en P, le flux d'induction à l'intérieur d'un cône de sommet O et d'angle solide ω comprenant le point P est $K_2\varphi\omega r^2$. Or, le flux d'induction étant constant à l'intérieur d'un tube de force, puisque les diélectriques ne sont pas électrisés, par hypothèse, on a, en désignant par ψ_1 l'intensité du champ à la limite de la couche électrique qui recouvre A,

$$(1) \qquad K_2\varphi\omega r^2 = K_1\psi_1\omega R_1^2.$$

Si μ_1 représente la densité superficielle en chaque point de la sphère A, et m la charge totale de celle-ci, on a

$$(2) \qquad K_1\psi_1 = 4\pi\mu_1 = 4\pi\frac{m}{4\pi R_1^2} = \frac{m}{R_1^2}$$

d'où

$$(3) \qquad K_2\varphi r^2 = m$$

ou

$$\varphi = \frac{m}{K_2 r^2}.$$

Cette relation subsiste, quels que soient les rayons des sphères A et B, puisque ces rayons n'entrent pas dans la relation (3); elle subsiste en particulier si R_1 devient in-

finiment petit et R_2 infiniment grand vis-à-vis de r. D'ailleurs si, à partir de ce dernier état, les conducteurs A et B se déforment de façon que les dimensions linéaires de A restent infiniment petites, et les dimensions linéaires de B ainsi que les distances de ses différents points à P restent infiniment grandes par rapport à r, ou même si la charge m de A se trouve distribuée à l'intérieur d'un diélectrique limité au même contour, nous avons vu (n° 3) qu'il n'en résulte aucune modification du champ en P; par conséquent :

Un petit corps A *électrisé, de charge totale* m, *placé seul au milieu d'une enceinte conductrice de dimensions infinies, produit, en un point* P *contenu à l'intérieur de l'enceinte, à une distance infinie des parois de celle-ci et à une distance* r *infinie de* A *par rapport à ses dimensions linéaires, un champ dirigé suivant la droite* AP *ayant pour intensité* $\frac{m}{K_2 r^2}$, *si le diélectrique de pouvoir inducteur spécifique* K_2 *remplit tout l'espace, ou est séparé d'un autre diélectrique enveloppant* A *par une surface sphérique de centre* A.

Dans ces conditions, si m' est la charge d'un petit corps placé en P, la force qui agit sur lui est dirigée suivant la droite AP et est égale à

$$f = m'\varphi = \frac{mm'}{K_2 r^2}. \tag{4}$$

C'est la formule de Coulomb.

On voit que la force qui s'exerce sur le point P dépend non seulement des deux quantités d'électricité m et m' et de leur distance r, mais aussi du pouvoir inducteur spécifique du milieu dans lequel se trouve le point P. Du reste, la formule de Coulomb cesse d'être applicable si la surface de séparation des deux diélectriques n'est pas une sphère ayant A pour centre, même si les points A et P sont noyés dans le même diélectrique, à moins que la sur-

face limite de ce diélectrique ait tous ses points à une grande distance de P.

Pour s'en convaincre, il suffit de remarquer que près de la surface de séparation S de deux diélectriques en un point P tel, qu'en le joignant au point A la ligne AP rencontre obliquement la surface, le champ change brusquement de direction en traversant celle-ci; il ne peut donc pas être dirigé suivant AP, de part et d'autre de cette surface, et ne l'est en général ni d'un côté ni de l'autre.

La relation de Coulomb n'est donc applicable que dans le cas particulier d'un diélectrique homogène remplissant non seulement tout l'espace compris entre les conducteurs dans la région considérée, mais encore s'étendant bien au delà de la surface qui limite cette région.

A cause de ce défaut de généralité des lois de Coulomb, il convenait de fonder l'Électrostatique sur d'autres bases; tel a été l'objet du présent Mémoire.

ADDENDA.

Les expériences que j'ai faites m'ont montré que, pour certains corps solides, au moins, le pouvoir inducteur spécifique était une fonction de l'intensité du champ; il varie aussi, comme on le sait, avec la durée du champ. Ces faits, intimement liés aux phénomènes connus sous le nom de *résidu*, que présentent les condensateurs à diélectriques solides, proviennent vraisemblablement d'un changement de structure du diélectrique quand le champ varie, ce qui en fait, en quelque sorte, un autre corps au point de vue électrique. Pour les phénomènes d'électrostatique, les seuls dont je me suis occupé dans ce Mémoire, il ne saurait en résulter aucune erreur dans les relations établies, à condition de prendre en chaque point du diélectrique le pouvoir inducteur spécifique qui convient

pour le champ existant en ce point. Il résulte de là que, si le champ n'est pas uniforme dans toute l'étendue du diélectrique; celui-ci, quoique homogène chimiquement, devra être traité comme un diélectrique hétérogène puisque sa constante K varie d'un point à l'autre.

Cependant, pour ne prêter le flanc à aucune critique, le principe de la superposition des états électriques (n° **24**) doit être restreint au cas où les diélectriques ont un pouvoir inducteur spécifique indépendant de l'intensité du champ (ce qui est, vraisemblablement, le cas de tous les diélectriques fluides); par conséquent, il faut restreindre aussi à ce cas les nombreuses conséquences de ce principe, quitte, ensuite, à généraliser les relations par la remarque faite ci-dessus de considérer comme un diélectrique hétérogène dans un champ non uniforme un diélectrique chimiquement homogène quand son pouvoir inducteur spécifique dépend de l'intensité du champ.

Cette restriction, qui s'impose, entraîne la nécessité de définir le pouvoir inducteur spécifique avant d'énoncer le principe de la superposition des états électriques. On peut le faire aisément de la façon suivante :

Considérons deux plateaux métalliques parallèles, à une distance petite vis-à-vis de leurs dimensions linéaires; supposons qu'on puisse détacher la portion centrale A de l'un des plateaux du reste, qui forme ainsi un anneau de garde a, de façon à pouvoir mesurer directement la charge électrique de cette portion A, en la portant, par un manche isolant, dans un cylindre de Faraday. Disposons enfin un écran électrique communiquant avec a pour que la face de A, qui ne regarde pas le second plateau B, ne puisse pas être électrisée quand on établit entre Aa d'une part et B de l'autre une différence de potentiel V. On trouve que, pour une même valeur de V, la charge de A varie suivant la nature du diélectrique remplissant l'espace compris entre les plateaux, ce diélectrique n'étant pas

électrisé. Le rapport K entre les charges Q et q que prend A pour une même différence de potentiel, suivant qu'un diélectrique déterminé ou le vide existe entre les plateaux sera pris, par définition, pour le pouvoir inducteur spécifique de ce diélectrique.

Cette définition ne suppose pas que ce pouvoir inducteur spécifique est indépendant de V, et, par conséquent, du champ, et comme celui-ci est uniforme entre les plateaux la définition est précise. (Elle sera bien placée après le n° 19).

Au n° 28, au lieu de définir K comme le pouvoir inducteur spécifique, il suffit de montrer, par la relation (8), que cette grandeur est bien le pouvoir inducteur spécifique précédemment défini.

Aucune autre modification n'est à introduire dans ce Mémoire, puisque j'ai toujours pris soin de distinguer le cas d'un diélectrique homogène de celui d'un diélectrique hétérogène, et que c'est ainsi, d'après ce que je viens de dire plus haut, qu'on doit considérer un diélectrique, même chimiquement homogène, placé dans un champ non uniforme, quand son pouvoir inducteur spécifique varie avec l'intensité du champ.

SUR QUELQUES NOUVEAUX SELS D'AMIDE;

PAR M. J. TOPIN.

INTRODUCTION.

La distinction que l'on établit d'ordinaire entre les amides et les amines n'est pas aussi tranchée que les définitions classiques pourraient donner à le penser; aussi m'a-t-il semblé intéressant de déterminer les limites dans

lesquelles l'union de radicaux acides avec la molécule ammoniacale amoindrit ou fait disparaître les propriétés basiques de cette ammoniaque.

J'ai été conduit ainsi à rechercher jusqu'à quel point les amides conservent encore la faculté de se combiner aux acides pour former des sels.

Déjà quelques sels d'amides ont été décrits, mais leur nombre est fort limité.

Les recherches que j'ai entreprises sur ce sujet ont été faites à l'École de Pharmacie, au laboratoire de M. Jungfleisch. Je suis heureux de profiter de cette occasion pour remercier ce maître bienveillant des conseils et des encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer, et du soin qu'il a pris à me guider dans ces travaux.

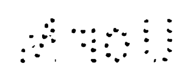
Je ferai tout d'abord l'historique du sujet et j'indiquerai ensuite les méthodes de préparation, ainsi que les procédés d'analyse auxquels j'ai eu recours.

J'ai commencé ce travail par l'étude de quelques sels d'amides proprement dits, l'acétamide et l'oxamide, puis j'ai continué mes recherches sur un alcalamide, le phénylacétamide ou acétanilide. C'est en suivant cet ordre que je décrirai les sels que j'ai obtenus.

J'ai l'avantage de pouvoir ajouter à mes descriptions les déterminations cristallographiques de la plupart des combinaisons obtenues. Je les dois à M. Wyrouboff, et je suis heureux d'adresser ici mes respectueux remercîments à ce savant cristallographe pour l'amabilité avec laquelle il a bien voulu me faire profiter de sa grande habileté.

HISTORIQUE.

C'est en 1857, dix ans après que Malaguti, Dumas et Leblanc eurent découvert l'acétamide, que Strecker publia les premières recherches sur l'union de cet amide avec les acides. Il a obtenu successivement le chlorhydrate



et l'azotate, en opérant suivant des méthodes qu'il expose ainsi [1] :

« L'acétamide peut former avec les acides des combinaisons définies analogues à celles que fournit l'urée elle-même. J'ai obtenu un chlorhydrate d'acétamide dans les circonstances suivantes : Du chloroxyde de phosphore ayant été ajouté à de l'acétamide fondu, les deux liquides se sont mélangés en dégageant de la chaleur et, par refroidissement, le mélange s'est pris en masse. La substance ainsi formée paraît être une combinaison d'acétamide avec le chloroxyde. Lorsqu'on y ajoute de l'alcool, elle se décompose avec formation d'éther phosphorique et d'acide chlorhydrique qui s'unit à l'acétamide. Par le refroidissement ou, mieux encore, par l'addition d'éther, cette dernière combinaison se présente sous la forme d'aiguilles incolores.

» On obtient ce chlorhydrate plus facilement encore en faisant arriver du gaz chlorhydrique dans une solution d'acétamide dans l'alcool éthéré. La liqueur se prend en une masse de cristaux. On les lave à l'éther et on les dissout dans l'alcool. En ajoutant de l'éther à cette solution, le chlorhydrate d'acétamide se dépose sous la forme de longs cristaux. Il renferme $HCl, 2C^4H^5AzO^2$.

» Lorsqu'on dissout l'acétamide dans l'acide azotique froid et dilué et qu'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée, il se forme des cristaux incolores de nitrate d'acétamide $C^4H^5AzO^2, AzO^6H$. »

En 1877, MM. Pinner et Klein [2] ont obtenu le même chlorhydrate que Strecker en faisant passer un courant

---

[1] STRECKER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, p. 321; septembre 1857.

[2] PINNER und KLEIN, *Beritche der deutschen chemischen Gesellschafft*, t. X, p. 1896; 1877.

de gaz chlorhydrique dans l'acétonitrile additionné de la quantité d'eau théorique.

En 1883, M. Franchimont ([1]) a indiqué un mode de préparation de l'azotate d'acétamide différent de celui de M. Strecker.

« On ajoute, dit-il, à une solution d'acétamide dans le chloroforme, la quantité calculée d'acide azotique de densité 1,48. L'azotate se précipite alors sous forme de paillettes nacrées. »

D'autre part, M. André ([2]), en 1886, a décrit les chlorures doubles que forme l'acétamide avec quelques métaux : le cuivre, le mercure, le cadmium, le nickel et cobalt.

Enfin, pour l'acétanilide, un seul sel a été préparé jusqu'ici par MM. Nölting et Weingärtner ([3]) en faisant passer un courant d'HCl gazeux dans une solution acétonique d'acétanilide. On voit que c'est un procédé qui rappelle en tous points celui que Strecker a mis en usage pour préparer le chlorhydrate d'acétamide. Le résultat lui-même est tout à fait comparable puisque, dans ce cas, comme dans celui de l'acétamide, on obtient un sel basique : $HCl, 2C^{16}H^{9}AzO^{2}$.

En résumé, on voit que les sels d'amides qui ont été décrits sont en très petit nombre.

MÉTHODES DE PRÉPARATION.

1. Avant d'indiquer les moyens que j'ai employés pour préparer les composés décrits plus loin, je dois rappeler

---

([1]) FRANCHIMONT, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. II, p. 340; 1883.

([2]) ANDRÉ, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII et CXV.

([3]) NÖLTING und WEINGARTNER, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XVIII, p. 1340; 1885.

certaine propriété des amides qui crée aux recherches de ce genre des difficultés spéciales.

Je veux parler de la facilité avec laquelle les amides et les alcalamides s'hydratent pour régénérer le sel correspondant.

Dans la préparation des sels d'amides, il faudra donc opérer de manière à éviter autant que possible cette fixation d'eau.

La chaleur activant beaucoup l'hydratation des amides, on ne devra pas chauffer les solutions ou, du moins, ne le faire qu'avec les plus grandes précautions.

La même réaction d'hydratation a lieu, avec plus d'énergie encore lorsque les liqueurs contiennent des agents hydratants comme les acides ou les alcalis. Toutefois, dans ce cas, au lieu du sel d'ammoniaque ou d'amine formé par l'acide dont le radical est contenu dans l'amide, on obtient les produits de décomposition de ce sel par les réactifs employés. Or, l'emploi d'un excès d'acide s'impose souvent dans la production des sels d'amides ou d'alcalamides.

Cette propriété ne va pas sans compliquer beaucoup les recherches faites sur les sels d'amides; et ceux-ci se produisent accompagnés, presque toujours, de leurs produits de destruction.

2. En tenant compte de ces faits, voici comment j'opère d'ordinaire :

Je mets en présence, dans un dissolvant commun, les quantités calculées d'amide et d'acide pour obtenir les différents sels que je veux préparer. J'abandonne la solution à l'évaporation spontanée à froid et je recueille les cristaux au fur et à mesure de leur formation.

3. Dans mes premiers essais, j'ai employé l'eau comme dissolvant.

Avec l'oxamide qui est stable dans ces conditions, j'ai pu recueillir jusqu'au bout le sel cherché.

Dans les mêmes conditions, l'acétamide s'hydrate lentement. Au début, on peut recueillir des cristaux du sel d'acétamide, mais, au bout de quelque temps, la solution présente l'odeur de l'acide acétique et bientôt les cristaux du sel d'amide se trouvent souillés de sels ammoniacaux.

On peut s'expliquer la formation de ces derniers en admettant que l'eau dissocie partiellement le sel d'amide. Une partie de l'acétamide libre s'hydrate et se transforme en acétate d'ammoniaque; mais aussitôt l'acide, qui se trouve alors en liberté par le fait de la dissociation d'une partie du sel d'amide, réagit sur le produit de l'hydratation et fournit un sel ammoniacal. Celui-ci cristallise dès que l'évaporation est devenue suffisante.

On peut profiter de ce que l'hydratation des amides en milieux aqueux et acide tout à la fois n'est pas immédiate. Il est possible, en fractionnant souvent les cristallisations, de recueillir une certaine quantité de sel cherché. Mais cette méthode exige une surveillance attentive; de plus, le rendement est toujours faible, même en employant le moins d'eau possible pour arriver plus rapidement à cristallisation.

4. Afin d'activer l'évaporation et, par suite, de diminuer les chances d'hydratation en arrivant plus vite à saturation de la liqueur, j'ai opéré dans le vide sec, mais je n'ai pas trouvé de bien grands avantages à cette modification.

5. J'ai obtenu des résultats beaucoup plus satisfaisants en employant des liqueurs alcooliques prises à divers titres. C'est l'alcool fort qui m'a donné le plus souvent les meilleurs résultats et c'est à lui que j'ai eu le plus fréquemment recours.

Il faut alors, il est vrai, un peu plus de dissolvant que lorsqu'on emploie l'eau pour dissoudre les mêmes quantités de substances employées, mais en présence de l'al-

cool l'hydratation se produit beaucoup moins. Ceci s'explique par ce fait que l'alcool fort est lui-même assez avide d'eau, et de plus, la tension de vapeur de l'alcool étant plus grande que celle de l'eau à une même température, l'évaporation se fait plus rapidement : le sel d'amide se dépose ainsi en plus grande quantité, avant que l'hydratation de l'amide soit assez prononcée pour entraîner la cristallisation du sel ammoniacal.

Je ne ferai que signaler, sans m'y arrêter, l'action de l'acide sur l'alcool. Dans les conditions où j'opère, c'est-à-dire à froid, et alors que l'acide est en présence d'un amide, l'éthérification est lente, et son action peut être négligée.

6. Enfin, dans la préparation des bromhydrates, j'emploie un procédé tout à fait différent. En principe, il consiste à mettre en présence l'acide et l'amide dans un dissolvant commun qui ne dissout pas le sel, lequel dès lors se précipite. Je fais passer un courant de gaz bromhydrique pur dans une solution éthéro-alcoolique de l'amide dont je cherche le bromhydrate. Ce mode opératoire exige des précautions toutes spéciales. Je les indiquerai en détail à propos de la préparation du bromhydrate d'acétamide.

7. Pour préparer l'oxalate et le picrate d'acétamide, j'ai employé, outre la solution dans l'eau ou l'alcool, un procédé différent pour chacun d'eux. On les trouvera décrits un peu plus loin.

MÉTHODES D'ANALYSE.

1. J'ai rappelé précédemment la facilité avec laquelle les amides s'hydratent pour former le sel ammoniacal dont ils dérivent, ainsi que la production plus facile encore des mêmes sels, lorsqu'on opère à chaud et en présence d'une base fixe. Dans le second cas il se fait

ainsi un sel alcalin, et l'ammoniaque produite se dégage.

De même, lorsqu'on vient à mettre en présence un alcali fixe et un sel d'amide, il y a décomposition du sel; l'alcali ajouté déplace l'amide qui devient libre, puis, si l'alcali est en excès, il dédouble l'amide et met l'ammoniaque en liberté.

$$\underbrace{C^8H^6O^{12}, 2C^4H^5AzO^2}_{\text{Tartrate neutre d'acétamide.}} + \underbrace{4NaO, HO}_{\text{Soude.}}$$

$$= \underbrace{C^8H^4Na^2O^{12}}_{\text{Tartrate neutre de soude.}} + \underbrace{2C^4H^3NaO^4}_{\text{Acétate de soude.}} + \underbrace{2AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{4HO.}_{\text{Eau.}}$$

Avec les sels d'alcalamides, il se produit une réaction tout à fait analogue :

$$\underbrace{C^8H^6O^{12}, 2C^{16}H^9AzO^2}_{\text{Tartrate neutre d'acétanilide.}} + \underbrace{4NaO, HO}_{\text{Soude.}}$$

$$= \underbrace{C^8H^4Na^2O^{12}}_{\text{Tartrate neutre de soude.}} + \underbrace{2C^4H^3NaO^4}_{\text{Acétate de soude.}} + \underbrace{2C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{4HO.}_{\text{Eau.}}$$

La méthode qui m'a servi pour faire l'analyse des sels d'acétamide et d'oxamide est précisément basée sur ces actions de décomposition et d'hydratation qu'exercent sur ceux-ci, à chaud, les alcalis fixes ajoutés en excès.

En traitant à l'ébullition un poids donné d'un sel d'amide proprement dit par un volume connu de soude titrée, volume tel que la soude soit en excès, le sel est détruit; il se fait deux sels de soude et l'azote se dégage sous forme d'ammoniaque. Cette dernière est dosée après

avoir été recueillie dans un volume mesuré d'acide sulfurique titré.

Dans la même opération, les molécules acides provenant de la destruction du sel d'amide ont neutralisé en partie la soude employée. On détermine le poids de l'alcali ainsi neutralisé en dosant l'excès d'alcali non combiné et calculant la différence avec le poids initial. Le poids moléculaire de chacun des deux acides étant connu pour le sel analysé, on peut en déduire par le calcul la quantité d'acide qui était primitivement combinée à l'amide.

On voit que par ce moyen on peut doser, sur une seule prise d'essai, les quantités respectives d'acide et d'ammoniaque qui forment le sel d'amide. Il suffit pour cela d'opérer dans un appareil distillatoire.

2. En pratique, je me sers avec avantage de l'appareil de M. Schlœsing. Dans le ballon, j'introduis un volume mesuré d'une solution de soude dans laquelle j'ai ajouté de l'hydrate de baryte afin d'éviter la carbonatation de la soude et j'ai titré avec soin cette solution avant chaque série d'essais au moyen d'une solution type d'acide sulfurique.

Dans le ballon contenant la soude, j'introduis rapidement la prise d'essai contenue dans un peu de papier à filtrer, je ferme aussitôt l'appareil, puis je chauffe doucement jusqu'à ébullition tranquille et maintiens celle-ci environ une heure et demie. Je reçois l'ammoniaque dans l'acide sulfurique titré et je n'arrête l'opération qu'après avoir constaté que les dernières gouttes de la liqueur distillée ont cessé d'être alcalines; ce résultat est obtenu après une heure et demie environ d'ébullition.

J'opère chaque fois sur une prise d'essai telle que la quantité d'ammoniaque, indiquée par un premier essai approximatif, soit de $0^{gr},040$ à $0^{gr},050$.

Je dose l'ammoniaque distillée en déterminant par un essai acidimétrique l'acide resté libre dans la liqueur qui

l'a recueillie; d'autre part, l'acidité totale du sel est dosée en titrant l'alcali resté libre dans le contenu du ballon qui a reçu la prise d'essai.

Pour les sels d'acétanilide, le dédoublement se fait d'une manière analogue, avec production d'aniline et de deux sels alcalins :

$$\underbrace{HBr, 2C^{16}H^{9}AzO^{2}}_{\text{Bromhydrate basique d'acétanilide.}} + \underbrace{3NaOHO}_{\text{Soude.}}$$

$$= \underbrace{NaBr}_{\text{Bromure de sodium.}} + \underbrace{2C^{4}H^{3}NaO^{4}}_{\text{Acétate de soude.}} + \underbrace{2C^{12}H^{7}Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{2HO.}_{\text{Eau.}}$$

Mais comme l'aniline n'agit pas sur les réactifs colorés, le procédé analytique précédent ne permet pas de déterminer l'azote dans les sels de phénylacétamide.

J'ai dû recourir, dans ce cas, à la méthode ordinaire de l'analyse élémentaire. J'ai dosé, d'une part, le carbone et l'hydrogène, respectivement à l'état d'acide carbonique et d'eau, par combustion au moyen de l'oxyde de cuivre. D'autre part, j'ai déterminé la proportion d'azote par la méthode de Dumas modifiée, en me servant, pour recueillir le gaz, de l'appareil de MM. Knopp et Wagner.

Pour le bromhydrate qui n'est pas coloré, j'ai mis à profit, comme contrôle, ce fait que l'acétanilide est neutre au tournesol et à la phtaléine du phénol et j'ai pu ainsi doser directement, par un simple essai acidimétrique, l'acide combiné à l'acétanilide.

I.

SELS D'ACÉTAMIDE.

1. — Bromhydrate basique d'acétamide.

$HBr, 2C^4H^5AzO^2$.

Préparation. — Pour obtenir le bromhydrate d'acétamide, j'emploie une méthode analogue à celle qui a servi à M. Strecker pour préparer le chlorhydrate ([1]) :

Je dissous l'acétamide dans une liqueur formée par le mélange à parties égales d'alcool et d'éther, puis je fais passer un courant de gaz acide bromhydrique pur et sec. La solution se sature de gaz, et bientôt apparaissent de petites aiguilles incolores qui ne tardent pas à croître et à se greffer les unes sur les autres en longues houppes très fragiles.

Pour la préparation du gaz bromhydrique je me sers du procédé indiqué récemment par M. Léger ([2]), procédé avantageux par la pureté du gaz produit et par la grande facilité avec laquelle il permet de régler le dégagement gazeux.

L'acide bromhydrique arrivant dans la solution éthéro-alcoolique d'acétamide y produit bientôt une forte élévation de température due à la réaction du gaz sur le liquide. Il est nécessaire d'éviter ce dégagement de chaleur, l'acétamide se dédoublant dans ce milieu fortement acide et chaud; il se forme du bromhydrate d'ammoniaque, en même temps que de l'éther acétique dont on perçoit très nettement l'odeur révélatrice.

([1]) Strecker, *loco citato.*

([2]) Léger, *Journal de Pharmacie et de Chimie,* 15 février 1893, p. 189.

Il faut, par conséquent, faire arriver lentement l'acide bromhydrique et plonger le vase qui contient la solution d'acétamide dans un récipient où circule un courant d'eau froide.

Analyse. — Dans ce bromhydrate, j'ai dosé, d'une part, l'ammoniaque et, d'autre part, l'acidité totale par la méthode que j'ai exposée plus haut. De plus, j'ai dosé l'acide bromhydrique à l'état de bromure d'argent par pesée. Les résultats obtenus indiquent nettement que le sel analysé est un bromhydrate basique correspondant au chlorhydrate de même nature obtenu par M. Strecker :

		Trouvé.						Théorie
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$HBr, 2C^4H^5AzO^2$.
AzH^3	°/₀.	16,94	16,98	16,97	»	»	»	17,08
$C^4H^4O^4$	°/₀.	60,42	60,06	60,20	»	»	»	60,30
H Br	°/₀.	40,788	40,54	40,939	»	»	»	40,70
Br	°/₀.	»	»	»	40,14	40,18	40,17	40,201

Propriétés. — Le bromhydrate d'acétamide cristallise en aiguilles très fragiles, incolores, inodores, de saveur et de réaction acides.

Chauffé, il fond à 139°,5, puis ne tarde pas à se détruire.

Les alcalis le décomposent, ainsi que je l'ai indiqué ailleurs, avec production de bromure de sodium, d'acétate de soude et d'ammoniaque.

Le bromhydrate d'acétamide est très soluble dans l'eau, il se dissout bien dans l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther : sa solution alcoolique précipite lorsqu'on lui ajoute de l'éther.

2. — Iodhydrate d'acétamide.

J'ai essayé de préparer l'iodhydrate d'acétamide en me servant d'un procédé semblable à celui qui m'a fourni le bromhydrate.

J'ai obtenu des cristaux d'apparence cubique, presque incolores, mais se décomposant aussitôt après leur sortie du liquide où ils avaient pris naissance; ils devenaient ainsi rapidement bruns, puis noirs.

N'ayant pu jusqu'ici les analyser, je ne puis affirmer qu'ils constituent l'iodhydrate d'acétamide.

3. — Chloroplatinate d'acétamide
$PtCl^2, HCl, C^4H^5AzO^2$.

Préparation. — J'ai obtenu le chloroplatinate d'acétamide en mettant en présence des solutions aqueuses de bichlorure de platine et d'acétamide. Au bout de quelques instants, la liqueur s'est troublée et il s'est déposé une poudre d'un jaune orangé, formée de petits cristaux microscopiques paraissant dérivés de l'octaèdre.

Analyse. — A l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

	Trouvé I.	Trouvé II.	Théorie $PtCl^2, HCl, C^4H^5AzO^2$.
AzH^3 °/₀.......	6,37	6,39	6,40
Pt °/₀..........	37,21	37,32	37,28

L'ammoniaque a été dosée par le procédé de M. Schlœsing, et le platine par calcination et pesée du métal.

Propriétés. — Ce sel est peu soluble dans l'eau; il se dissout un peu moins encore dans l'alcool.

Chauffé, il fond à 225° en se décomposant.

4. — Oxalate biacide d'acétamide
$C^4H^5AzO^2, 2C^4H^2O^8$.

Préparation. — En dissolvant, dans le moins d'eau possible, 1 molécule d'acide oxalique bibasique et 1 molécule d'acétamide pour obtenir par évaporation de l'oxa-

late acide d'acétamide, j'ai obtenu d'abord sur les parois du cristallisoir une faible quantité de petits cristaux de cet oxalate, puis il s'est bientôt formé au sein du liquide des cristaux courts et brillants, assez semblables à ceux du tartrate neutre d'acétamide étudié plus loin.

Analyse. — J'ai dosé l'ammoniaque dans ces seconds cristaux par la méthode ordinaire, l'acidité totale par le procédé acidimétrique indirect et, d'autre part, l'acide oxalique par précipitation à l'état d'oxalate de chaux, en pesant successivement la chaux vive et le sulfate de chaux que forme celle-ci.

J'ai obtenu les résultats suivants, qui correspondent non pas à l'oxalate acide que je cherchais à préparer, mais à un oxalate biacide, $C^4H^5AzO^2$, $2C^4H^2O^8$:

	Trouvé			Théorie
	I.	II.	III.	$C^4H^5AzO^2$, $2C^4H^2O^8$.
AzH^3 °/₀..........	»	7,12	7,098	7,11
Acidité totale en $C^4H^4O^4$ °/₀.....	125,09	125,45	125,64	125,52
Acide oxalique °/₀.	75,07	75,40	75,28	75,31
Acide acétique par différence......	25,02	25,09	25,13	25,10

Autres modes de préparation. — En employant l'alcool comme dissolvant, je suis arrivé à un résultat analogue.

J'ai alors préparé ce sel en dissolvant dans l'eau deux molécules d'acide oxalique bibasique pour une molécule d'acétamide, et j'en ai recueilli une plus grande quantité.

Un autre procédé, assez défectueux, que j'avais employé antérieurement, m'ayant encore donné des cristaux de même composition, mais de forme un peu spéciale, je dois l'indiquer ici. On se rappelle que M. Strecker a obtenu l'azotate d'acétamide par simple solution de

l'amide dans l'acide nitrique dilué, suivie d'évaporation à l'air libre. Cet azotate est très soluble dans l'eau ([1]). D'autre part, l'acide oxalique, en présence de l'acide nitrique, se dissout dans une quantité d'eau beaucoup plus faible que celle qui est nécessaire pour dissoudre la même quantité d'acide oxalique pur.

J'ai voulu mettre ces deux faits à profit pour obtenir une solution plus concentrée et qui, par conséquent, devait me fournir plus rapidement des cristaux d'oxalate d'acétamide, avec l'espérance que l'azotate, plus soluble, resterait dans les eaux-mères.

J'ai dissous l'acide oxalique cristallisé dans de l'eau acidulée avec l'acide azotique. J'ai ajouté ensuite une quantité d'acétamide suffisante pour saturer l'acide nitrique ajouté et obtenir l'oxalate cherché, puis j'ai abandonné le tout à cristallisation. En deux jours, il s'est déposé, au lieu des cristaux courts et globuleux obtenus précédemment, de larges tables très minces.

A l'analyse, ces tables m'ont donné des résultats tout à fait semblables à ceux que m'avaient fournis les cristaux, d'un autre aspect, obtenus dans des liqueurs plus pures.

C'est ce qu'établissent les chiffres suivants :

	I.	II.	III.
AzH^3 °/₀.......	7,19	7,14	7,01
$C^4H^2O^8$ °/₀....	75,28	75,27	75,12

Propriétés. — Le bioxalate d'acétamide cristallise donc sous deux aspects qui semblent différents à première vue, mais que les déterminations de M. Wyrouboff ont ramenés à une même forme cristalline. L'oxalate

([1]) STRECKER, *loc. cit.*

bi-acide d'acétamide est incolore, inodore, de saveur très acide; il rougit très fortement le tournesol; il est soluble dans environ dix fois son poids d'eau, et se dissout un peu moins dans l'alcool.

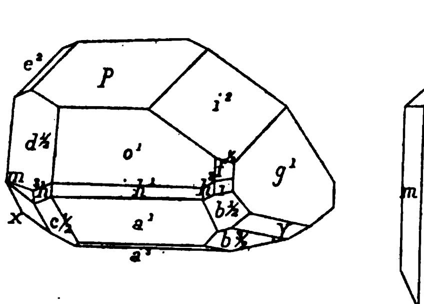
Chauffées, les paillettes, de même que les petits cristaux fondent à 129°.

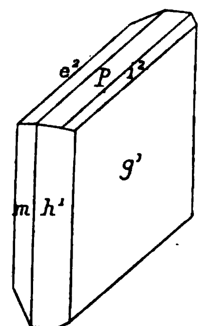
Voici la note qui m'a été remise pour ce corps par M. Wyrouboff :

Cristaux tricliniques.

Faces : $h^1(100)$, $g^1(010)$, $p(001)$, $m(1\bar{1}0)$, $t(110)$, ${}^3h(2\bar{1}0)$, $h^3(210)$, $o^1(\bar{1}01)$, $a^1(\bar{1}01)$, $a^3(\bar{1}03)$, $e^2(0\bar{1}2)$, $i^2(012)$, $f^{\frac{1}{2}}(111)$ $d^{\frac{1}{2}}(1\bar{1}1)$, $c^{\frac{1}{2}}(\bar{1}\bar{1}1)$, $b^{\frac{3}{2}}(\bar{1}\bar{1}3)$, $x(\bar{1}21)$, $y(\bar{1}\bar{2}3)$.

Fig. 1.





$a : b : c = 0,8451 : 1 : 0,9607$

hg^1 — 101°.23′;	α — 107°.47′
pg^1 — 95. 8;	β — 93.34
ph^1 — 98.25;	γ — 97.34

Angles.	Calculés.	Mesurés.
h^1g^1 (100.010).......	101°.23′	101°.18′
pg^1 (001.010).......	»	95. 8
ph^1 (001,100).......	98.25	98.28

Angles.	Calculés.	Mesurés.
mh^1 (110,100).......	98°25′	98°28′
th^1 (110,100).......	»	»
$^3hh^1$ ($\bar{1}$20,100).......	155.50	155.46
h^3h^1 (210,100).......	159.22	159.10
o^1p (101,001).......	»	*125.50
o^1g^1 (101,010).......	101.14	101.22
a^3p ($\bar{1}$03,001).......	159.54	157.40
a^1p ($\bar{1}$01,001).......	»	*125.50
a^1g^1 ($\bar{1}$01,010).......	»	* 84.20
ep (0$\bar{1}$2,001).......	153. 4	153
e^1p (011,001).......	155. 2	155
$b^{\frac{1}{2}}a^1$ ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$,$\bar{1}$01).......	»	*147.20
$b^{\frac{1}{2}}p$ ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$,001).......	114.42	»
$b^{\frac{3}{2}}p$ ($\bar{1}\bar{1}$3,001).......	149.10	»
$b^{\frac{3}{2}}g^1$ ($\bar{1}\bar{1}$3,010).......	107. 2	107.10
$c^{\frac{1}{2}}a^1$ ($\bar{1}$11,101).......	143.49	143.44
$c^{\frac{1}{2}}p$ ($\bar{1}$11,001).......	124. 2	»
$d^{\frac{1}{2}}o^1$ (1$\bar{1}$1,101).......	146.36	»
$d^{\frac{1}{2}}f^{\frac{1}{2}}$ (1$\bar{1}$1,111).......	119	118.56
$d^{\frac{1}{2}}p$ (1$\bar{1}$1,001).......	128.32	»
$f^{\frac{1}{2}}o^1$ (111,101).......	152.24	152.18
$f^{\frac{1}{2}}p$ (111,001).......	127.30	127.40
xp ($\bar{1}$21,001).......	115.57	»
xh^1 ($\bar{1}$21,$\bar{1}$01).......	127.17	122.20
yp ($\bar{1}$23,001).......	137.29	»
$yb^{\frac{3}{2}}$ ($\bar{1}$23,$\bar{1}\bar{1}$3).......	165. 1	165

Clivage facile suivant a^1 ($\bar{1}$01) et $d^{\frac{1}{2}}$ (1$\bar{1}$1).

Les deux axes sont visibles à travers une lame de clivage suivant $d^{\frac{1}{2}}$(1$\bar{1}$1); leur plan fait avec l'arête $d^{\frac{1}{2}}g^1$(1$\bar{1}$1,0$\bar{1}$0) un angle de 65°.

La bissectrice aiguë négative est notablement inclinée sur la normale à la face $d^{\frac{1}{2}}$.

Biréfringence très forte.
Dispersion faible avec $\rho < v$.
Dispersion horizontale très nette.
$2E = 69°20$.

5. — Oxalate acide d'acétamide
$C^4H^2O^8$, $C^4H^5AzO^2$.

Préparation. — J'ai dit plus haut (p. 111) qu'en dissolvant dans l'eau molécules égales d'acide oxalique bibasique et d'acétamide, je n'ai obtenu, par évaporation de la liqueur, qu'une petite quantité de cristaux d'oxalate acide d'acétamide. J'ai fait remarquer qu'il ne tarde pas à se séparer de l'oxalate biacide.

J'ai pu cependant recueillir, au commencement des opérations, assez du premier sel pour en faire une analyse (I). Celle-ci indique qu'il s'agit d'un oxalate acide.

J'ai repris alors la préparation de ce sel en mettant une quantité double d'amide. J'ai obtenu ainsi le même composé en plus grande abondance.

Analyse. — Les cristaux que j'ai recueillis m'ont fourni, à l'analyse, les chiffres suivants (II, III, IV) :

	Trouvé				Théorie
	I.	II.	III.	IV.	$C^4H^2O^8$, $C^4H^5AzO^2$.
AzH^3 °/₀.....	10,80	11,04	11,32	11,21	11,40
$C^4H^2O^8$ °/₀...	61,01	60,76	60,59	60,60	60,40

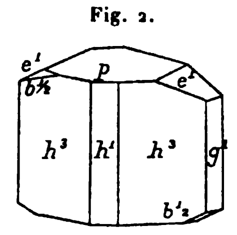
Propriétés. — L'oxalate acide d'acétamide se présente en petits prismes brillants, incolores, inodores, acides au tournesol. Ils se dissolvent bien dans l'eau et dans l'alcool. Les constantes cristallographiques ont été déterminées par M. Wyrouboff. Voici ses résultats :

Cristaux orthorhombiques.

Faces : $h^3(2\bar{1}0)$, $g^1(010)$, $e^1(011)$, $p(001)$, $b^{\frac{1}{2}}(111)$.

$a : b : c = 0,9369 : 1 : 0,5600.$

Fig. 2.



Angles.	Calculés.	Mesurés.
	° ′	° ′
h^3h^3 $(2\bar{1}0,210)$.......	129.48	»
h^3g^1 $(210,010)$.......	»	*115. 6
e^1e^1 $(0\bar{1}1,011)$.......	121.30	»
e^1p $(011,001)$.......	»	*150.45
e^1h^3 $(011,210)$.......	101.58	102
$b^{\frac{1}{2}}p$ $(111,001)$.......	140.40	140.30
$b^{\frac{1}{2}}e^1$ $(1\bar{1}1,0\bar{1}1)$.......	152.27	152.10

Clivage facile suivant p (001).
Plan des axes optiques parallèle à h^1 (100).
Bissectrice aiguë négative perpendiculaire à p (001).
Biréfringence assez forte.
Dispersion très faible.
$2E = 25°$.

6. — Tartrate acide d'acétamide

$C^8H^6O^{12}, C^4H^5AzO^2.$

Préparation. — J'ai obtenu tout d'abord ce tartrate en mettant simplement en présence, en solution aqueuse, de l'acide tartrique bibasique et de l'acétamide à molécules égales.

Pour obtenir de bons résultats, il faut que l'acide soit en léger excès sur l'amide.

Plus tard, pour les raisons indiquées (p. 112), j'ai opéré en liqueur alcoolique. L'évaporation étant alors plus rapide, j'ai obtenu une plus grande quantité de produit.

Analyse. — Le tartrate acide d'acétamide répond à la formule $C^8H^6O^{12}C^4H^5AzO^2$, ainsi qu'il découle des résultats analytiques suivants :

	Trouvé			Théorie $C^8H^6O^{12}$, $C^4H^5AzO^2$
	I.	II.	III.	
AzH^3 °/₀	8,13	8,17	8,07	8,13
Acide tartrique °/₀	71,74	71,73	71,74	71,77

Propriétés. — Le tartrate acide d'acétamide cristallise en tables incolores, inodores, extrêmement solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, à réaction et à saveur nettement acides.

Lorsqu'on le chauffe doucement, il entre en fusion à 130°,5.

Chauffé plus fort, il se boursoufle et se décompose rapidement. Les alcalis le détruisent comme les autres sels d'amides, en le dédoublant et décomposant l'acétamide.

Voici les mesures faites par M. Wyrouboff sur les cristaux de ce composé:

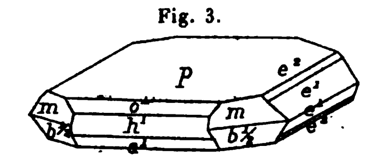
Cristaux clinorhombiques.

Faces : $p(001)$, $h^1(100)$, $m(110)$, $o^1(101)$, $a^1(101)$, $e^1(011)$, $e^2(012)$, $b^{\frac{1}{2}}(111)$.

$$a : b : c = 1,0125 : 1 : 1,3986$$
$$\gamma = 89°20'.$$

Angles.	Calculés.	Mesurés.
ph^1 (001,100).......	»	* 90°.40
mm (1$\bar{1}$0,110).......	89°14′	»
pm (001,110).......	90.28	90.28
po^1 (001,101).......	»	*126.22
po^1 (001,$\bar{1}$01).......	125.30	125.34
pe^1 (001,011).......	»	125.34
pe^2 (001,012).......	145. 2	144.50
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ ($\bar{1}\bar{1}$1,$\bar{1}$11).......	101	»
$b^{\frac{1}{2}}p$ (111,001),......	116.37	116.42

Fig. 3.



Clivage parfait suivant p (001).
Plan des axes optiques parallèles à g^1 (010).
Bissectrice aiguë négative faisant avec l'axe vertical un angle de 36° dans l'angle aigu γ.
Biréfringence forte.
Dispersion très faible.
$2E = 70°30'$.

7. — Tartrate neutre d'acétamine.

$C^8H^6O^{12}, 2C^4H^5AzO^2$.

Préparation. — En appliquant le même procédé qui m'a donné le tartrate acide, mais en prenant deux molécules d'amide pour une d'acide bibasique, j'ai obtenu le tartrate neutre.

De même que pour le précédent, j'ai cherché à préparer d'abord ce composé par cristallisation dans l'eau. Plus tard, j'ai employé les liqueurs alcooliques. Ce fut, cette fois, l'alcool à 60° qui me fournit le plus abondamment des cristaux.

Analyse. — J'ai trouvé à l'analyse de ce sel les résultats que voici :

	Trouvé.			Théorie
	I.	II.	III.	$C^8H^6O^{12},2C^4H^5AzO^2$.
AzH^3 °/₀......	12,53	12,59	12,57	12,68
$C^8H^6O^{12}$ °/₀...	55,63	56,08	56,00	55,97

Propriétés. — Le tartrate neutre d'acétamide est en petits cristaux courts, très brillants, à petites facettes. Il est incolore, inodore, de saveur acidule et il rougit le tournesol. Très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, il se dissout à peine dans l'éther.

Lorsqu'on le chauffe, il brunit vers 190°, puis la décomposition s'accentue jusque vers 225°, température où le produit altéré entre en fusion en se caramélisant.

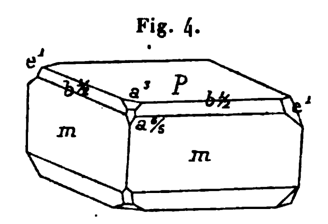
En dissolution dans l'eau pure, le tartrate neutre d'acétamide dévie le plan de polarisation de la lumière polarisée : $[\alpha]_D = +25°,9$. Craignant que la dissociation du sel dans la liqueur observée au polarimètre n'ait une influence importante sur le résultat de la détermination, j'ai fait des expériences en chargeant la liqueur d'un excès d'acétamide, dans le but de restreindre la dissociation par la présence d'un excès de l'un des produits qu'elle fournit; les résultats obtenus établissent que l'influence du phénomène dont il s'agit ne peut être que fort restreinte. Si, en effet, la solution contient 10 pour 100 d'acétamide, le pouvoir rotatoire s'élève : $[\alpha]_D = +26°,66$; avec 20 pour 100 d'acétamide on a $[\alpha]_D = +27°,32$.

L'examen cristallographique des cristaux a fourni les données suivantes (M. Wyrouboff) :

Cristaux orthorhombiques.

Faces : $p(001)$, $m(110)$, $b^{\frac{1}{2}}(111)$, $a^{3}(103)$, $a^{\frac{6}{5}}(605)$,
$a : b : = 1,0248 : 1 : 1,4620$.

Fig. 4.



Angles.	Calculés.	Mesurés.
mm $(1\bar{1}0,110)$......	»	*88°36′
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(1\bar{1}1,111)$......	100.00	99.50
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11,111)$......	102.18	102.10
$b^{\frac{1}{2}}p$ $(111,001)$......	»	*116.15
$a^{3}p$ $(103,001)$......	154.34	154.46
$a^{\frac{6}{5}}p$ $(605,001)$......	120.17	120, 9

Contrairement à l'usage, on a placé l'angle aigu du prisme en avant pour le comparer avec le tartrate acide d'acétamide.
Plan des axes optiques parallèle à $h^{1}(100)$.
Bissectrice aiguë négative perpendiculaire à $p(001)$.
Biréfringence très forte.
Dispersion très faible.
$2H = 85°36'$.
La forme cristalline et les propriétés optiques de ce sel sont identiques à celles des tartrates neutres d'oxamide et d'urée.

8. — Picrate d'acétamide.

$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}, C^{4}H^{5}AzO^{2}$.

Préparation. — Le picrate d'acétamide se forme avec la plus grande facilité lorsque le phénol trinitré et l'acé-

tamide sont en présence en solution alcoolique. Après quelques jours d'évaporation, le cristallisoir se tapisse de petits prismes jaunes très brillants, très réfringents.

J'ai réussi également à préparer ce sel par un autre procédé tout différent, en profitant de ce que le point de fusion de l'acide picrique est peu élevé : l'acétamide se dissout rapidement dans l'acide picrique fondu au bain-marie, en donnant un liquide homogène. Par refroidissement de ce liquide, j'ai obtenu des cristaux semblables à ceux que m'avait fournis la méthode précédente, mais je n'ai pu les obtenir brillants; à leur sortie de la liqueur mère, ce qui restait de celle-ci sur les cristaux s'est solidifié rapidement avant que j'aie eu le temps de l'essuyer, et a formé une petite croûte cristalline opaque.

Analyse. — Dans ce picrate, j'ai dosé l'azote ammoniacal par la méthode de M. Schlœsing, et l'azote total à l'état gazeux :

	Trouvé.						Calculé pour $C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$, $C^{4}H^{5}AzO^{2}$.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
AzH^3 °/₀	5,79	5,76	5,84	»	»	»	5,90
Az °/₀	»	»	»	19,60	19,52	19,59	19,44

Le corps étudié est donc bien le picrate formulé plus haut.

Propriétés. — Ce sel est assez soluble dans l'alcool. Il l'est un peu moins dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe avec précaution, il entre en fusion à 117°,5. Si on le met en contact avec une flamme, il brûle lentement en répandant beaucoup de fumée et en donnant une lumière rougeâtre.

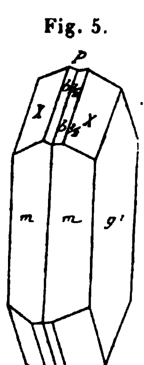
Il se présente en petits prismes d'un jaune superbe, très brillants, inodores, ayant la saveur amère de l'acide picrique.

M. Wyrouboff a bien voulu étudier sa forme cristalline :

Prismes orthorhombiques.

Faces : $m(110)$, $p(001)$, $g^1(010)$, $b^{\frac{1}{2}}(111)$, $x(121)$.

Fig. 5.



Angles.	Calculés.	Mesurés.
mm $(1\bar{1}0,110)$......	128°.18'	»
mg^1 $(110,010)$......	»	*115.52
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ $(1\bar{1}1,111)$......	141.00	»
$b^{\frac{1}{2}}g^1$ $(111,010)$......	»	*109.30
$b^{\frac{1}{2}}p$ $(111,001)$......	130. 5	130.24
xx $(1\bar{2}1,121)$......	109.24	»
xg^1 $(121,010)$......	125.18	125.20
xp $(121,001)$......	123.53	123.58

Plan des axes optiques parallèles à $h^1(100)$.
Bissectrice aiguë positive perpendiculaire à $p(001)$.
Biréfringence très forte.
Dispersion notable avec $\rho < \nu$.
$2H = 99°$.

II.

SEL D'OXAMIDE.

1. — Tartrate neutre d'oxamide.

$C^8H^6O^{12}, 2C^4H^4Az^2O^4$.

Préparation. — L'oxamide est extrêmement peu soluble dans l'eau, moins encore dans l'alcool.

M. Jungfleisch ayant mis en contact prolongé, en présence de l'eau, molécules égales d'acide tartrique et d'oxamide, la combinaison s'est effectuée dans l'espace de plusieurs mois et la dissolution est devenue complète.

La liqueur, évaporée à l'air libre, m'a donné un tartrate d'oxamide très nettement cristallisé.

Analyse. — Les cristaux que j'ai recueillis m'ont fourni à l'analyse les résultats ci-dessous :

	Trouvé.			Calculé
	I.	II.	III.	$C^8H^6O^{12}, 2C^4H^4Az^2O^4$.
AzH^3 °/₀......	10,40	10,37	10,39	10,43
$C^4H^2O^8$ °/₀....	55,16	55,24	55,18	55,20
$C^8H^6O^{12}$ °/₀...	45,96	46,02	45,97	46,01

Il résulte de là que, dans ce composé, l'oxamide, malgré ses deux équivalents d'azote, ne sature qu'une seule fonction acide.

Deux molécules d'amide diatomique forment ainsi avec une molécule d'acide tartrique bibasique le sel isolé.

Propriétés. — Les cristaux de tartrate neutre d'oxamine sont incolores, inodores, nettement acides au tournesol, solubles dans l'eau, un peu moins solubles dans l'alcool.

En dissolution dans l'eau pure, le tartrate neutre d'oxamide dévie le plan de polarisation de la lumière polarisée.

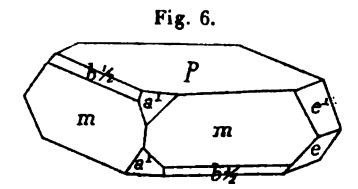
La déviation produite est de : $[\alpha]_D = + 25°,82$.

Voici les résultats de l'étude cristallographique que M. Wyrouboff a faite de ces cristaux :

Cristaux orthorhombiques.

Faces : $p(001)$, $m(110)$, $b^{\frac{1}{2}}(111)$, $a^1(101)$, $e^1(011)$,
$a : b : c = 1,0257 : 1 : 1,4471$.

Fig. 6.



Angles.	Calculés.	Mesurés.
mm $(1\bar{1}0,110)$	»	*88°.32′
a^1a^1 $(\bar{1}01,101)$	10.49	»
pa^1 $(001,101)$	125.21	125.20
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ $(1\bar{1}1,111)$	100.10	»
$b^{\frac{1}{2}}p$ $(111,001)$	»	*116.20
e^1e^1 $(0\bar{1}1,011)$	69.20	»
e^1p $(011,001)$	124.39	124.31

On prend, comme pour le tartrate neutre d'acétamide, l'angle aigu du prisme en avant pour le comparer au tartrate acide d'acétamide.

L'octaèdre $b^{\frac{1}{2}}$ se trouve à l'état de tétraèdre sur tous les cristaux que j'ai examinés.

Le plan des axes optiques est parallèle à $h^1(100)$.

La bissectrice aiguë négative est perpendiculaire à p (001).

Biréfringence très forte.

Dispersion très faible.

$2H = 85°, 16'$.

Les déterminations précédentes montrent que la forme du tartrate neutre d'oxamide est semblable à celle du

tartrate neutre d'acétamide; si l'on remarque en outre que les pouvoirs rotatoires de ces deux composés sont sensiblement les mêmes, on est conduit à reconnaître dans cet ensemble de faits une nouvelle justification de l'interprétation du pouvoir rotatoire donnée par M. Wyrouboff (1).

Pour ce savant, en effet, « la considération de la molécule chimique est tout à fait insuffisante pour interpréter convenablement le pouvoir des corps moléculairement actifs ». Il trouve « beaucoup plus simple et beaucoup plus rationnel de chercher cette interprétation dans les caractères propres aux particules qui forment l'édifice cristallin, » particules constituant « le dernier terme de la divisibilité physique telle qu'on l'obtient par la fusion, la volatilisation, la dissolution.

« Rien ne nous empêche, dit-il, de supposer que ce qui reste après la destruction complète du cristal par la solution est composé de particules cristallines douées de propriétés physiques sinon identiques, du moins de même ordre que celles qui appartenaient au cristal détruit. »

Dans cette hypothèse, les corps qui, à l'état cristallisé, sont formés de particules cristallines semblables physiquement, c'est-à-dire les corps qui présentent le même « ellipsoïde optique caractéristique », doivent présenter le même pouvoir rotatoire à l'état dissous.

Or les deux tartrates considérés, identiques cristallographiquement et optiquement, possèdent le même pouvoir rotatoire moléculaire :

Tartrate neutre d'acétamide :	$[\alpha]_D$.....	$+25°,90$
» » d'oxamide :	$[\alpha]_D$.....	$+25°,82$

Si ces pouvoirs dépendaient seulement de la quantité

(1) G. Wyrouboff, *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. I, p. 5 et suiv.; janvier 1894.

d'acide tartrique que les sels étudiés renferment respectivement :

Tartrate neutre d'acétamide.....	55,97 de $C^8H^6O^{12}$ °/₀	
» » d'oxamide.......	46,01	»

ils devraient être proportionnels aux nombres précédents, et par suite très différents de ceux que fournit l'expérience.

Les faits dont il s'agit constituent donc un nouvel argument qui s'ajoute à ceux, déjà nombreux, que M. Wyrouboff a fait valoir à l'appui de son opinion.

Il y a plus encore. M. Wyrouboff a trouvé que le tartrate neutre d'urée est complètement isomorphe avec le tartrate neutre d'acétamide et par conséquent aussi avec le tartrate neutre d'oxamide. Or, ce tartrate d'urée contient 55,55 pour 100 d'acide tartrique, c'est-à-dire beaucoup plus que le tartrate d'oxamide; cependant son pouvoir rotatoire se rapproche singulièrement de celui de ce tartrate d'oxamide :

Tartrate neutre d'oxamide :	$[\alpha]_D$.....	$+25°,82$
» » d'urée :	$[\alpha]_D$.....	$+24°,624$

Ce second fait, comme le premier, est conforme à la théorie de M. Wyrouboff.

III.

SELS D'ACÉTANILIDE.

Après avoir obtenu des sels avec un monamide et un diamide, j'ai essayé de salifier un alcalamide, l'acétanilide.

A priori, il semble que les sels de cet alcalamide doivent s'isoler plus facilement que ceux que je viens de décrire.

Le phénylacétamide, en effet, s'hydrate beaucoup moins

rapidement que l'acétamide; il peut fort bien se dissoudre dans l'eau bouillante sans se décomposer et il a, d'autre part, sur l'oxamide, l'avantage d'être soluble en assez forte proportion dans l'alcool.

Mais, de même que les amines ont une basicité beaucoup moins forte que l'ammoniaque, de même les alcalamides semblent s'unir avec moins d'énergie aux acides que les amides proprement dits.

Les sels qu'ils forment sont plus difficiles à obtenir purs parce qu'ils sont fortement dissociés par les liquides au sein desquels on opère.

Jusqu'ici je n'ai obtenu que deux sels à acide relativement énergique : le bromhydrate et le picrate, et aussi un sel double, le chloroplatinate.

1. — Bromhydrate basique d'acétanilide.

$HBr, 2C^{16}H^{9}AzO^{2}$.

Préparation. — On prépare ce sel en faisant passer dans une solution éthéro-alcoolique d'acétanilide un courant lent d'acide bromhydrique gazeux et pur, en opérant comme pour le bromhydrate d'acétamide, et en prenant les précautions que j'ai indiquées plus haut, afin d'éviter l'élévation de la température du mélange et le dédoublement du phénylacétamide.

Analyse. — J'ai dosé l'azote par combustion (méthode de Dumas et appareil Knopp-Wagner); le brome à l'état de bromure d'argent; et comme contrôle j'ai déterminé directement, par l'acidimétrie, la quantité d'acide bromhydrique.

	Trouvé					Théorie pour $HBr, 2C^{16}H^{9}AzO^{2}$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Azote %.	8,01	8,07	»	»	»	7,977
Br. %...	22,54	22,94	22,60	»	»	22,79
H Br. %.	»	»	»	23,075	23,028	23,07

Propriétés. — A mesure que le sel se forme, il cristallise au sein de la liqueur dans laquelle il est peu soluble, et le tout ne tarde pas à se prendre en une masse de petits cristaux blancs aiguillés, inodores, acides, solubles dans l'eau et dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Celui-ci précipite la solution alcoolique.

2. — CHLOROPLATINATE D'ACÉTANILIDE.

$PtCl^2, HCl, C^{16}H^9AzO^2$.

Préparation. — Le chloroplatinate d'acétanilide se forme lorsqu'à une solution alcoolique de bichlorure de platine on ajoute de l'acétanilide et qu'on évapore à froid. Il se dépose à l'état cristallin.

Analyse. — Voici les nombres que les cristaux recueillis m'ont fournis à l'analyse :

	Trouvé				Théorie pour
	I.	II.	III.	IV.	$PtCl^2, HCl, C^{16}H^9AzO^2$.
Azote °/₀....	4,12	4,119	«	«	4,099
Pt °/₀.......	»	»	28,5	28,63	21,98

L'azote a été mesuré à l'état de gaz et le platine pesé après calcination.

Propriétés. — Le chloroplatinate d'acétanilide constitue des cristaux aiguillés jaune orange foncé, peu solubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool et à peu près insolubles dans l'éther qui les précipite de la solution alcoolique.

3. — PICRATE D'ACÉTANILIDE.

$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2, C^{16}H^9AzO^2$.

Préparation. — J'obtiens ce picrate cristallisé en dissolvant dans l'alcool fort des proportions équivalentes de phénol trinitré et d'acétanilide. Par évaporation spontanée

il se dépose des prismes d'un jaune d'or, rappelant les cristaux du picrate d'acétamide.

Analyse. — Ils contiennent les proportions suivantes d'azote, de carbone et d'hydrogène, qui ont été déterminées par combustion dans deux séries d'analyses :

	Théorie						Théorie pour $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,C^{16}H^9AzO^2$.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Az °/₀.	15,51	15,42	15,46	»	»	»	15,385
C °/₀..	»	»	»	45,99	46,21	46,08	46,15
H °/₀..	»	»	»	3,42	3,33	3,37	3,297

Propriétés. — Le picrate d'acétanilide est en cristaux prismatiques jaunes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé doucement il se décompose. Il brûle avec une flamme rougeâtre et fuligineuse.

CONCLUSIONS.

Je viens de faire connaître onze nouveaux sels d'amides. Sept sont à base d'acétamide. Ce sont :

1. Le bromhydrate basique	d'acétamide...	$HBr,2C^4H^5AzO^2$
2. Le chloroplatinate	»	$PtCl^2,HCl,C^4H^5AzO^2$
3. L'oxalate biacide	»	$C^4H^2O^8C^4H^5AzO^2C^4H^2O^8$
4. L'oxalate acide	»	$C^4H^2O^8C^4H^5AzO^2$
5. Le tartrate acide	»	$C^8H^6O^{12}C^4H^5AzO^2$
6. Le tartrate neutre	»	$C^8H^6O^{12},2C^4H^5AzO^2$
7. Le picrate	»	$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2C^4H^5AzO^2$

Un autre résulte de l'union de l'oxamide avec un acide :

8. Le tartrate neutre d'oxamide.......... $C^8H^6O^{12},2C^4H^4Az^2O^4$

Les trois derniers sont des sels d'acétanilide :

9. Le bromhydrate basique d'acétanilide... $HBr,2C^{16}H^9AzO^2$
10. Le chloroplatinate d'acétanilide......... $PtCl^2,HCl,C^{16}H^9AzO^2$
11. Le picrate d'acétanilide................ $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,C^{16}H^9AzO^2$

De plus, j'en ai entrevu un autre : l'iodhydrate d'acétamide.

Parmi les nouveaux composés que je viens d'étudier, les uns proviennent de l'union d'un monamide et d'un diamide avec des acides minéraux ou avec des acides organiques; d'autres, de l'union d'un alcamide avec des acides analogues; deux sont des sels doubles contenant un amide et un métal, le platine.

Tous ces sels résultent, comme ceux que forment l'ammoniaque et les amines, de la fixation directe de l'amide sur l'acide sans élimination d'eau.

Ils sont assez stables, bien cristallisés, anhydres. Presque tous se dissolvent bien dans l'eau. Ils sont également solubles dans l'alcool mais insolubles ou très peu solubles dans l'éther. Ils sont tous décomposés par les alcalis, surtout à chaud, et l'amide est alors détruit. Ceux dont l'acide n'est pas coloré sont eux-mêmes incolores. Tous enfin, même les sels basiques, présentent une réaction acide au tournesol et à la phtaléine du phénol.

Je les ai décrits et analysés, j'en ai déterminé le point de fusion et, pour quelques-uns, le pouvoir rotatoire.

Enfin, M. Wyrouboff a fixé pour un certain nombre d'entre eux les caractéristiques cristallographiques; il en a étudié les propriétés optiques, et a montré que celles-ci sont les mêmes pour les tartrates neutres d'acétamide, d'oxamide et d'urée. Il en a conclu que ces sels doivent posséder le même pouvoir rotatoire, bien que la proportion d'acide tartrique diffère pour chacun d'eux. Les mesures directes sont venues confirmer ces prévisions.

En résumé, les résultats que j'ai obtenus dans ces recherches tendent à généraliser ce fait que les amides et les alcalamides, bien que neutres aux réactifs colorés, jouissent encore de propriétés basiques manifestes.

Celles-ci sont plus faibles dans les amines, mais elles sont encore assez marquées cependant pour permettre

d'obtenir, avec les acides, des composés stables, nettement cristallisés et parfaitement définis. L'union d'un acide avec une molécule ammoniacale, union accompagnée d'une élimination d'eau, pour former un amide, n'a donc pas eu pour effet de saturer complètement cette molécule basique.

SUR LA THÉORIE DE LA MACHINE WIMSHURST;

PAR LE P. V. SCHAFFERS, S. J.

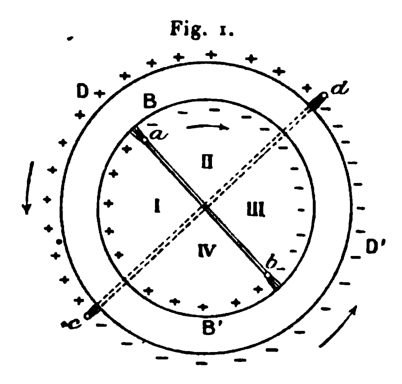
Les tentatives faites jusqu'ici pour expliquer le jeu de la machine Wimshurst ont porté principalement sur la manière dont la charge, produite en un point, se répand sur les plateaux. La marche normale, la machine une fois chargée, a été jugée suffisamment expliquée en admettant que les mâchoires à peignes déchargent les armatures. En effet, les quadrants embrassés par les peignes sont de même signe, et, par suite, les charges dans ces quadrants doivent se repousser. Les plateaux seraient donc neutres depuis les peignes jusqu'au balai suivant, dans le sens de la rotation.

Or, c'est cette partie de la théorie qui est la plus imparfaite et la moins conforme à l'expérience. En réalité, les plateaux ne sont neutres en aucun de leurs points, et nous allons voir que le rôle des peignes devient alors tout autre que celui qu'on leur avait assigné. Néanmoins, rien n'empêche d'admettre que, dans une machine parfaitement symétrique, le fonctionnement puisse être celui que suppose l'interprétation courante; mais c'est un cas très particulier, comme nous le verrons.

Mettons le schéma de la machine sous la forme classique de M. Bertin. Les sections cylindriques BB′ et DD′ représentent les deux plateaux. Supposons d'abord que nous mettions la machine en marche après avoir enlevé les

peignes. La distribution sera donnée par la *fig.* 1, les quadrants I et III étant de même signe sur les deux plateaux, les quadrants II et IV de signes contraires. Si nous approchons, dans l'obscurité, un peigne tenu à la main,

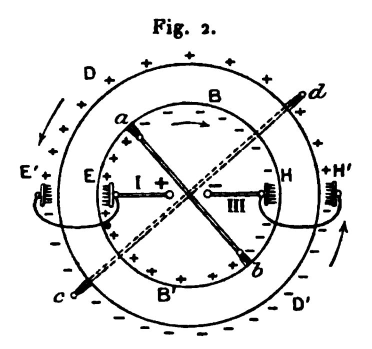
Fig. 1.



nous le verrons donner des effluves devant les quadrants I et III, mais non devant II et IV, car les inductions de ces quadrants sur les peignes s'entre-détruisent.

Rétablissons maintenant les peignes en fer à cheval, et approchons encore les pointes mobiles. Nous n'obtien-

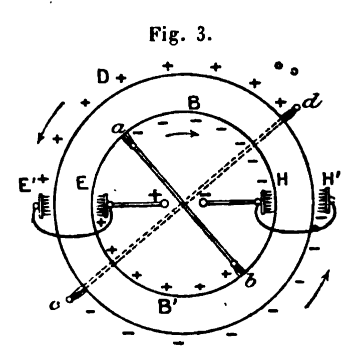
Fig. 2.



drons plus, comme tout à l'heure, des effluves dans toute l'étendue des quadrants I et III, mais seulement dans une des moitiés, par exemple, entre E et *a* et entre H et *b* (*fig.* 2). Donc entre E et *c*, et entre H et *d*, les plateaux

sont de signes contraires, comme dans les quadrants II et IV. Ce fait est évidemment incompatible avec la théorie qui admet que les peignes n'ont d'autre office que de décharger les plateaux; car, dans ce cas, de part et d'autre des mâchoires, les phénomènes devraient être les mêmes, le premier plateau étant neutre entre E*a* et H*b*, le second entre E′*c* et H′*d* (*fig.* 3).

Fig. 3.



La dissymétrie constatée ne peut s'expliquer qu'en admettant d'abord que les peignes n'ont agi que sur un des plateaux, par exemple sur DD′ dans le cas présent (*fig.* 2) et, en second lieu, qu'ils n'ont pas simplement neutralisé les armatures, mais qu'ils leur ont communiqué une charge de signe contraire, le conducteur *cd* demeurant inerte. Inversement, sur le plateau BB′, c'est le conducteur *ab* qui agit seul pour changer le signe, et les peignes EH ne travaillent pas. Le fonctionnement est donc le même que dans le cas où la machine n'a pas de peignes, avec cette seule modification qu'un couple de peignes joue le rôle d'un des conducteurs diamétraux.

Pour mieux étudier ces phénomènes, nous nous sommes servi d'une machine qui ne porte pas de mâchoires à pointes, mais des couples de peignes séparés. Chaque couple est relié à une paire d'électrodes distinctes. A excitateur fermé, cet appareil marche comme tous les

autres; mais, si l'on sépare les électrodes d'un côté seulement, on n'obtient pas d'étincelles, et l'on constate dans l'obscurité que la décomposition des électricités se fait alors, du côté de l'excitateur ouvert, sur le conducteur diamétral, de l'autre, sur les peignes. Avec les deux paires d'électrodes ouvertes, on n'a d'étincelles que sur les deux boules les plus rapprochées; les autres, encore une fois, sont remplacées dans le fonctionnement par le conducteur diamétral faisant face au même plateau. Donc, en général, la machine n'emploie que la moitié de ses brosses et de ses peignes, et les peignes actifs sont ceux qui font partie du circuit où le mouvement de l'électricité est le plus facile.

Sur la machine ordinaire, le même phénomène se produit. Les peignes des mâchoires n'agissent pas avec la même facilité sur les deux plateaux, bien qu'ils soient reliés au même circuit. Une différence même minime de leurs distances à la surface du verre, ou quelque autre défaut de symétrie de l'appareil, fait toujours prédominer l'action d'une des deux moitiés, et aussitôt le conducteur diamétral du côté opposé entre en activité, et remplace dans le fonctionnement l'autre moitié des mâchoires.

Donc, une des moitiés des peignes en fer à cheval est toujours inutile, et même nuisible; car on peut s'assurer dans l'obscurité qu'elle donne un flux faible de même nature que le conducteur diamétral actif du même côté. *Il faut donc employer des peignes droits* ([1]). Quant au conducteur diamétral situé du côté des peignes actifs, il nuit un peu au rendement, par la même raison. Mais il est indispensable pour empêcher le renversement. Il y suffit d'ailleurs, bien qu'il y ait deux plateaux mobiles. En effet, sur le second plateau, il y a un conducteur fermé,

---

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXIX, p. 536 (24 septembre 1894).

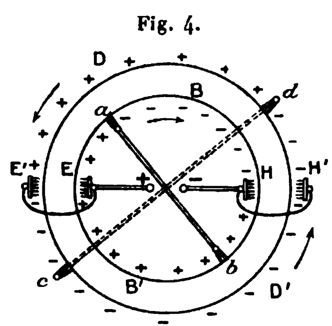
où le renversement ne peut donc jamais se produire spontanément. Il ne faudra, par conséquent, qu'un conducteur diamétral sur le seul plateau devant lequel se trouvent les peignes des électrodes.

La forme la plus rationnelle de la machine Wimshurst comporte donc les deux conducteurs diamétraux actuels, et deux peignes droits faisant face au même plateau, au lieu de peignes en fer à cheval. Le fonctionnement le plus avantageux s'obtiendra quand les conducteurs diamétraux sont à 60° l'un de l'autre, et à 60° de la direction des peignes, et non à angle droit l'un sur l'autre, et à 45° des peignes, comme on l'admet actuellement. Cela ressort à l'évidence du rôle que nous avons reconnu aux conducteurs diamétraux : il faut qu'en marche normale les peignes actifs soient le plus éloignés possible du conducteur actif, et, en cas de tendance au renversement, que les deux conducteurs soient le plus loin possible l'un de l'autre, pour ne pas se gêner mutuellement.

Ajoutons une remarque utile à ceux qui voudront reprendre cette étude. Les phénomènes tels que nous venons de les décrire, ne s'observent facilement que sur la machine à peignes séparés. Lorsqu'on réunit les peignes, ou qu'on prend une machine de construction ordinaire, les apparences sont un peu différentes, mais elles n'infirment en rien l'interprétation donnée. Nous avons dit que les circuits actifs sont toujours ceux où le mouvement de l'électricité est le plus facile. Or, les conducteurs diamétraux sont d'ordinaire fixés directement sur l'axe en fer de l'appareil, et cet axe n'offre pas une résistance suffisante pour empêcher une communication aisée entre les deux conducteurs. Dans beaucoup de machines, et c'est le cas pour les deux dont nous disposions, il arrive alors que le circuit le plus facile est celui de deux moitiés de conducteur diamétral réunies par l'axe, combiné avec celui de deux peignes placés l'un devant le premier plateau, l'autre

devant le second. On obtient ainsi, par exemple, la distribution de la *fig.* 4. Les changements de signe ont lieu en E′, *a*, *d* et H, comme on le constate aisément dans l'obscurité.

Fig. 4.



Tout ce que nous venons de dire suppose les électrodes fermées (au moins une paire, quand il y en a deux). A électrodes ouvertes, les deux circuits qui font office de conducteur diamétral (deux peignes et un conducteur) entrent également en activité, et donnent des flux de même signe que ceux des organes voisins. Alors tous les peignes et les brosses situés à gauche d'un diamètre vertical mené par l'axe de symétrie de la machine ont, par exemple, le signe positif, tous ceux de droite le signe négatif. Ces phénomènes rentrent parfaitement dans notre explication, puisque les conducteurs diamétraux ont précisément pour objet de suppléer à l'action des peignes des électrodes, quand la résistance sur celles-ci devient trop grande par suite de l'ouverture de l'excitateur.

Pour contrôler toutes ces conclusions, nous avons enlevé les peignes et le conducteur que nous avons reconnus inutiles; la nature des flux sur les organes restants n'en a été modifiée en rien.

En outre, nous avons comparé le débit de la machine sous les trois formes suivantes : d'abord, en réunissant les peignes de manière à avoir une machine Wimshurst

ordinaire; ensuite, en supprimant les peignes devant un des plateaux, tout en laissant les deux conducteurs diamétraux en place; enfin, en enlevant les peignes devant un des plateaux, et le conducteur diamétral devant le plateau opposé. Voici, par exemple, les chiffres d'une de nos séries de mesures. *n* est le nombre de tours à la minute de la manivelle d'entraînement, *e* le nombre d'étincelles dans le même temps sur la bouteille de Lane.

	n.	*e.*
Première forme.........	43	132
	44	140
Deuxième forme.........	45	137
	43	131
	41	129
Troisième forme.........	45	145
	47	151
	49	152
	47	147

Ces résultats n'ont pas, il est vrai, une valeur très précise, à cause de l'impossibilité, avec les appareils dont nous disposions, de maintenir une vitesse constante, d'empêcher le glissement des courroies de transmission sur les poulies et enfin d'apprécier les fractions de tour. Ils montrent nettement néanmoins que la quantité d'électricité mise en mouvement à vitesse égale est sensiblement la même sous les trois formes.

La nouvelle théorie est donc en parfait accord avec l'expérience. Elle conduit d'ailleurs immédiatement à une conséquence très importante, facile à vérifier, et qui indique un progrès notable à réaliser ([1]).

D'après ce que nous venons d'exposer, il y a, dans toutes les machines Wimshurst, un conducteur diamétral fermé (ou deux moitiés de conducteur réunies par l'axe),

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 536.

dans lequel se fait tout le mouvement des charges du plateau correspondant. Il est clair que toute l'électricité ainsi développée est perdue pour le débit utile de la machine, puisque le conducteur ne communique pas avec les électrodes. Si l'on coupait ce conducteur, et qu'on le mît en relation avec l'excitateur, on devrait donc obtenir le double du débit de la machine ordinaire ([1]), sauf peut-être une certaine réduction due à ce que l'induction deviendrait ainsi moins facile. L'expérience s'est trouvée pleinement d'accord avec ces prévisions. Mais la machine se renverse très facilement pour des distances explosives un peu fortes. Cela devait être. Nous n'avons fait autre chose, après tout, que reproduire exactement la disposition de la machine Holtz du second genre, qui se renverse, comme on sait, très facilement.

Mais on peut empêcher ce renversement au moyen de deux conducteurs diamétraux : un seul ne suffirait pas, puisqu'ici l'inversion peut se produire sur chacun des deux plateaux.

Voici donc la disposition à laquelle nous nous sommes arrêté (*fig.* 5).

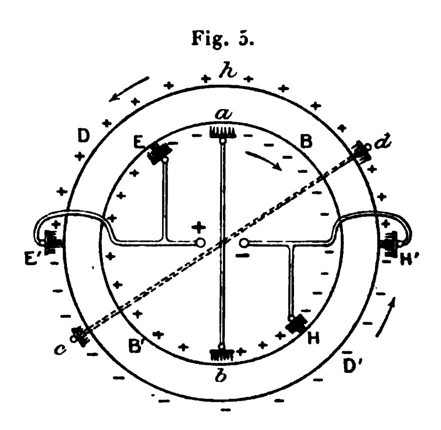
Les plateaux sont les mêmes que dans la machine Wimshurst ordinaire. Aux deux extrémités d'un diamètre horizontal, devant un des plateaux, se trouvent deux peignes isolés E′ et H′, un peu plus longs que les secteurs des plateaux, et munis d'un balai qui frotte sur les boutons des secteurs. Devant l'autre plateau, sur un diamètre qui fait un angle de 60° environ avec l'horizontale, se trouvent

---

([1]) En supposant que les peignes à mâchoires n'aient d'autre rôle que de décharger les plateaux, comme on l'admettait autrefois (et nous avons dit que cette explication nous semble plausible dans le cas exceptionnel d'une machine absolument symétrique), on arrive à la même conclusion. En effet, si les peignes, après avoir neutralisé le verre, le rechargeaient encore eux-mêmes, il est clair qu'ils dépenseraient deux fois plus d'électricité.

deux peignes semblables E et H. Chacun de ceux-ci est relié avec le peigne le plus proche du premier plateau, et chaque paire ainsi formée avec une des électrodes. Les plateaux doivent tourner de telle sorte qu'avant d'arriver au peigne qui les décharge ils aient passé devant l'autre

Fig. 5.



peigne relié à la même électrode. Dans ce cas, les deux peignes de chaque électrode donnent la même électricité, et le bouton se charge en signe contraire; sinon, les deux peignes donneraient des flux contraires, et les boutons resteraient neutres. Cette marche est de tout point identique à celle de la deuxième machine Holtz.

La principale difficulté a été de trouver une disposition convenable des conducteurs diamétraux.

En étudiant le jeu de ces organes sur les machines à un seul plateau, on voit qu'ils doivent se trouver un peu au delà du peigne des électrodes dans le sens de la rotation et, en second lieu, sous l'influence de l'inducteur qui agit sur ce même peigne. Appliquons ces principes à chacun de nos deux plateaux. Les conducteurs diamétraux seront donc d'abord dans les quadrants non embrassés par les jonctions des peignes. Dans les autres quadrants, ils remplaceraient dans le fonctionnement un couple de peignes

sur un des plateaux, ou même les deux, et le débit utile serait diminué ou éteint.

Pour satisfaire à la seconde condition, remarquons qu'ici les inducteurs sont les charges mêmes des plateaux, et que la démarcation de ces charges, quand le renversement tend à se produire, se déplace jusqu'au conducteur diamétral. Considérons le conducteur *ab* qui doit suppléer les peignes E, H en cas de distance explosive trop grande. Il doit donc subir l'influence d'une couche positive sur le plateau D : il faut, par conséquent, pour assurer son fonctionnement, que vis-à-vis de ce conducteur le plateau D ne puisse pas subir de renversement. Donc, que sur ce plateau le conducteur diamétral soit rencontré dans la rotation avant le point *h*. Le second conducteur sera placé en *cd*.

La distance angulaire de *ab* à *cd*, c'est-à-dire entre les lignes de changement de signe sur les plateaux, dans le cas d'électrodes trop écartées, doit être assez grande pour que, devant les peignes, la région inductrice utile du plateau opposé suffise à déterminer le changement de signe. Dans le cas contraire, les conducteurs sont impuissants à empêcher le renversement. D'autre part, les conducteurs ne peuvent pas être trop rapprochés des peignes des électrodes, sous peine de diminuer le débit : il convient de les porter à 30° au moins. Pour se donner une latitude suffisante et assurer la constance du signe, il faut donc munir les conducteurs diamétraux d'organes de décharge capables de renverser très rapidement la charge des plateaux. Nous avions employé d'abord les conducteurs ordinaires de la machine Wimshurst armés de leurs brosses, mais sans leur faire toucher les boutons. Dans ces conditions, l'écoulement d'électricité était trop lent.

Avec des peignes sur les deux conducteurs, le fonctionnement donne toute satisfaction.

Si l'on emploie des balais sur les conducteurs diamétraux, ces balais ne peuvent toucher les plateaux, sous

peine d'extinction immédiate. On sait que dans la machine Voss le conducteur diamétral est muni de balais qui touchent les boutons du plateau. Cela n'a pas d'inconvénient, parce que les inducteurs fixes maintiennent par leur influence les charges de signes contraires, qui, sans cela, se précipiteraient à la rencontre l'une de l'autre par le conducteur diamétral. Mais, dans la machine Wimshurst, nous n'avons pas d'inducteurs fixes, et chacune des charges qui font fonction d'inducteur se trouverait au même moment en communication avec une charge opposée. Il y a donc nécessairement extinction complète.

La machine ordinaire s'éteint également si l'on munit les peignes de balais frotteurs, mais seulement quand les électrodes sont fermées. A électrodes ouvertes, elle marche fort bien. Cette bizarrerie apparente s'explique par les mêmes principes.

Sur le circuit des électrodes nous mettons, comme dans la machine Voss, des peignes, pour assurer un débit facile et employer une grande surface des plateaux, des brosses, pour obtenir l'excitation spontanée. Celle-ci nous semble réalisée à peu près comme dans le modèle ordinaire, c'est-à-dire, comme on sait, un peu moins parfaitement que dans la machine Voss. Nous devons dire néanmoins que nous n'avons pu nous assurer encore si la machine est bien réellement auto-excitatrice. Pendant toute la durée de nos essais, les circonstances atmosphériques ont été constamment défavorables, et la machine Wimshurst ordinaire ne se chargeait guère mieux que la nôtre. Quoi qu'il en soit, une fois amorcée, la nouvelle machine garde fort bien sa charge, et sous ce rapport, ainsi que pour la facilité de l'excitation, elle a certainement une énorme supériorité sur la machine Holtz.

En résumé donc, voici comment nous avons constitué notre appareil : devant un des plateaux, deux peignes suivant un diamètre horizontal; devant l'autre, deux peignes à 60° des premiers, les deux peignes de gauche étant re-

liés à une électrode, ceux de droite à l'autre électrode. Ces peignes sont munis de balais frotteurs. À 30° ou 35° de la direction de ces peignes, dans le sens du mouvement de chaque plateau, un conducteur diamétral portant des peignes sans balais. La distance entre les deux conducteurs est de 50° environ.

Voici maintenant les mesures comparatives effectuées sur cette machine à l'aide de la bouteille de Lane :

	n.	e.
Nouveau type complet	25,5	180
	26	189
	25,5	186
Avec un seul conducteur diamétral	27	207
Sans conducteurs	25,5	203
Type Wimshurst ordinaire	25	90
	27,5	99
	27	101

Le débit est donc bien le double de celui de l'ancien modèle.

On sait que M. Bonetti vient de perfectionner considérablement la machine Wimshurst au point de vue du débit, en lui donnant des plateaux sans armatures, en verre ou en ébonite, et en augmentant le nombre des balais sur les conducteurs. Il est évident que ces modifications ne changent rien à la théorie de l'appareil : toutes les expériences, d'ailleurs, l'établissent. Tout ce que nous avons dit sur le fonctionnement de la machine ordinaire s'applique donc à ce nouveau modèle. D'abord il faut franchement renoncer aux peignes à mâchoires, comme le prouvent encore les résultats suivants :

	n.	e.
Nouveau type complet	51	104
	51	96
	51	100
Deux peignes droits et deux conducteurs diamétraux	48	98
	53	108

	n.	*e.*
Deux peignes droits et un conducteur.......	53	100
	54	107
	55	118

Transformant ensuite la machine Bonetti comme nous avons transformé la machine Wimshurst, nous porterons (*fig.* 5) en E' et E, H et H', à la place des peignes, les rangées de brosses que M. Bonetti monte sur ses conducteurs diamétraux, et sur ceux-ci nous mettrons des peignes sans brosses semblables à ceux que nous employons dans le modèle de la *fig.* 5.

Le débit utile est encore une fois doublé : le Tableau suivant en fait foi.

	n.	*e.*
Machine Bonetti ordinaire.................	74	79
	75	80
	77	81
Machine Bonetti transformée...............	60	163
	64	173
	66	167

Ces chiffres, nous le répétons, n'ont rien d'absolu, étant donnée l'imperfection de nos appareils; mais ils ne laissent aucun doute sur la réalisation d'un accroissement de débit parfaitement conforme aux prévisions de la théorie.

Il est donc permis d'espérer que le type Wimshurst, si apprécié depuis son apparition pour sa facilité d'excitation et sa constance, deviendra également précieux pour l'abondance de son débit. Jusqu'à présent, il était dans une infériorité marquée, sous ce rapport, vis-à-vis des machines Holtz et Voss. Désormais, il pourra soutenir sans trop de désavantage la comparaison avec ces appareils.

FORMATION THERMIQUE DES SELS RAPPORTÉS A L'ÉTAT SOLIDE; — DONNÉES NUMÉRIQUES.

PAR M. BERTHELOT.

J'ai proposé de prendre l'état solide comme terme de comparaison des réactions chimiques, parce que cet état élimine l'influence du dissolvant, influence étrangère à la constitution même des composés une fois formés et que l'on fait intervenir à tort dans les considérations générales de Mécanique chimique relatives à la combinaison et à la décomposition directes. En effet, la présence d'un dissolvant introduit dans l'équilibre des systèmes une complication qui lui est étrangère en principe, par exemple l'action de l'eau employée comme menstrue. C'est cette complication parasite qui rend insuffisantes les comparaisons tirées des chaleurs de neutralisation déterminées pour l'état dissous. Sans doute la connaissance de ces dernières quantités est indispensable pour l'étude d'un grand nombre de phénomènes, mais elle ne définit suffisamment ni les forces relatives des acides et des bases, ni les conditions déterminantes de leurs actions réciproques, même dans l'état dissous. La même observation s'applique aux considérations fondées sur les théories de dissociation électrolytique, ou de tension superficielle, considérations dont je ne prétends d'ailleurs contester l'importance; mais on y fait intervenir des notions très particulières, introduites par la présence du dissolvant et qui ne sont pas applicables à la plupart des phénomènes chimiques. Ce qui a porté surtout l'attention sur les chaleurs de neutralisation, c'est la facilité avec laquelle on les mesure d'un seul coup, en quelque sorte. Au contraire, les notions de mécanique moléculaire, tirées de la thermochimie

rapportée à l'état solide, exigent des expériences plus nombreuses, telles que les mesures des chaleurs de dissolution des acides, des bases et des sels. Mais aussi elles présentent un caractère plus général que les notions empruntées à l'état de dissolution ; elles offrent en outre cet avantage d'éliminer les influences individuelles, d'ordre physique, attribuables à la diversité des états gazeux ou liquide et à la combinaison proprement dite des corps avec le dissolvant. Enfin l'influence due aux variations de température se trouve à peu près écartée dans l'étude des réactions rapportées à l'état solide, tant qu'on n'opère pas entre des intervalles trop étendus (1).

Depuis l'époque où j'ai signalé l'intérêt de ce nouveau mode de comparaison en Mécanique chimique, il y a une vingtaine d'années, les recherches et les déterminations numériques inspirées par ces idées se sont multipliées; elles ont été étendues aux acides de diverse basicité et de diverse fonction aux phénates, aux alcoolates, aux composés amidés, aux bases elles-mêmes ; tant par la suite de mes propres travaux que par celle des expériences de M. de Forcrand principalement et de M. Massol, de M. Joly, de M. Louguinine, de M. Guntz, de M. Alexéieff, de M. Colson, de M. Petit, de M. Matignon, de M. Varet, de M. Léo Vignon et d'autres savants encore, travaillant les uns dans mon laboratoire, les autres dans des Facultés et Universités françaises et étrangères. Mais ces travaux se trouvent aujourd'hui dispersés et comme perdus dans une multitude de Recueils scientifiques et ils demeurent presque inconnus de la plupart des chimistes et des physiciens. C'est pourquoi le moment me paraît venu de résumer, dans un travail d'ensemble, les résultats de ces habiles et patients observateurs. Pour plus de clarté, j'ai ramené leurs chiffres à un mode de comparaison uniforme :

(1) *Essai de Méc. chim.*, t. I, p. 44.

j'ajouterai que je ne citerai pas en particulier ici l'auteur, ou les auteurs, dont les chiffres ont été utilisés, afin de ne pas trop allonger le présent travail : ces citations se retrouveront dans un Ouvrage plus étendu, que je compte publier prochainement sur la Thermochimie.

---

1. La réaction générale qui définit la formation des sels neutres est représentée par la formule équivalente suivante :

$$RH + MOH = RM + H^2O,$$

formule relative aux acides et aux bases monovalents. Il suffit de la doubler pour les acides ou les bases bivalents, de la tripler pour les acides ou les bases trivalents, etc. Les sels acides des acides polyvalents sont également représentés par cette formule convenablement modifiée :

$$\left.\begin{array}{l} SO^4H^2 + 2KOH = SO^4K^2 + 2H^2O \\ SO^4H^2 + (CaO.H^2O) = SO^4Ca^2 + 2H^2O \end{array}\right\} \text{sulfate neutre.}$$

$$SO^4H^2 + KOH = SO^4KH + H^2O \quad \text{sulfate acide.}$$

On va donner la liste des chaleurs de formation qui ont pu être calculées jusqu'ici, d'après des données expérimentales, pour l'état solide des quatre corps intervenant dans la formule fondamentale.

Nous commencerons par les acides proprement dits, monobasiques, bibasiques, tribasiques; puis nous examinerons les alcoolates, phénates et congénères; enfin, les sels des acides à fonction complexe.

I. — *Acides monobasiques proprement dits.*

1. — Tableau.

	Azotates.	Formiates.	Acétates.	Benzoates.	Glycolates (acide alcool).	Picrates.
K OH............	+ 42,6	+ 25,9	+ 21,9	+ 22,4	+ 26,4	+ 29,0
Na OH.............	+ 36,3	+ 22,9	+ 17,4	+ 17,5	+ 24,5	+ 24,2
Li OH.............	+ 27,3	»	»	»	»	»
Tl OH.............	+ 21,2	»	»	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Ca O, H^2O........	$+\frac{1}{2}$ 42,9 ou 21,5	$+\frac{1}{2}$ 27,1 ou 13,6	$+\frac{1}{2}$ 21,6 ou 10,8	$+\frac{1}{2}$ 15,8 ou 7,9	$+\frac{1}{2}$ 26,8 ou 13,4	$+\frac{1}{2}$ 17,0 ou 8,5
$\frac{1}{2}$ Sr O, H^2O........	$+\frac{1}{2}$ 59,1 ou 29,6	$\frac{1}{2}$ 34,1 ou 17,1	$\frac{1}{2}$ 29,9 ou 15,0	»	$\frac{1}{2}$ 36,0 ou 18,0	$\frac{1}{2}$ 25,8 ou 12,9
$\frac{1}{2}$ Ba O, H^2O........	$+\frac{1}{2}$ 63,5 ou 31,7	$\frac{1}{2}$ 38,0 ou 19,0	$\frac{1}{2}$ 30,7 ou 15,4	»	$\frac{1}{2}$ 40,1 ou 20,1	$\frac{1}{2}$ 31,0 ou 15,5
$\frac{1}{2}$ MgO, H^2O.	»	»	»	»	$\frac{1}{2}$ 18,8 ou 9,4	$\frac{1}{2}$ 1,8 ou 0,9
$\frac{1}{2}$ MnO, H^2O........	»	$\frac{1}{2}$ 15,5 ou 7,8	$\frac{1}{2}$ 8,5 ou 4,3	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Zn O, H^2O........	»	$\frac{1}{2}$ 12,6 ou 6,3	$\frac{1}{2}$ 6,9 ou 3,5	»	$\frac{1}{2}$ 14,0 ou 7,0	$-\frac{1}{2}$ 2,6 ou −1,3
$\frac{1}{2}$ Cu O, H^2O........	»	$\frac{1}{2}$ 11,1 ou 5,6	$\frac{1}{2}$ 8,8 ou 4,4	»	$\frac{1}{2}$ 12,6 ou 6,3	$-\frac{1}{2}$ 0,3 ou −0,15
$\frac{1}{2}$ (Pb O + H^2O sol.)	$+\frac{1}{2}$ 40,8 ou 20,4	$\frac{1}{2}$ 20,9 ou 10,5	$\frac{1}{2}$ 11,9 ou 6,0	»	$\frac{1}{2}$ 16,6 ou 8,3	$+\frac{1}{2}$ 8,4 ou 4,2
$\frac{1}{2}$ (Hg O + H^2O sol.)	»	»	$\frac{1}{2}$ 8,5 ou 4,3	»	»	$-\frac{1}{2}$ 3,9 ou −2,0
$\frac{1}{2}$ (Ag^2O + H^2O sol.)	+ 18,7	»	+ 8,4	»	»	»

Donnons encore des valeurs isolées, relatives à divers acides à fonction simple :

Iodate......	IO^3K : $+31,6$	»	»
Chloracétate......	$C^2Cl^3KO^2$: $+26,6$	»	»
Propionates	$C^3H^5KO^2$: $+24,4-F$[1]	$C^3H^5NaO^2$: $+22,2-F$	$\frac{1}{2}[C^3H^5O^2]^2Ba$: $+17-F$
Butyrate...	»	$C^4H^7NaO^2$: $+21,7-F$	»
Valérate ordinaire..	»	$C^5H^9NaO^2$: $+18,5-F$	»
Triméthyl-acétate...	$C^5H^9KO^2$: $+20,4$	»	»
Cuminate..	»	$C^{10}H^{11}NaO^2$: $+13,6$	»

2. Comparons d'abord les différents métaux, c'est-à-dire les hydroxydes ou bases correspondantes, unies avec un même acide. La chaleur de formation, comptée depuis l'acide et la base normaux, suit en général une marche régulière et décroît suivant l'ordre ordinaire de la classification des métaux.

Ainsi les sels de potassium l'emportent sur les sels de sodium, soit de $+6^{Cal},3$ pour les azotates, qui répondent à l'acide le plus énergique; tandis que la différence est en moyenne de $+4^{Cal},7$ pour les acétates, benzoates, picrates. Elle tombe à $+3^{Cal},0$ pour les formiates, à $+2^{Cal},2$ pour les propionates, à $+1^{Cal},9$ pour les glycolates. Entre les sels de sodium et les sels de lithium, il y a décroissance, et plus encore pour les sels de thallium. De même entre les sels de sodium et ceux de baryum.

Les sels de baryte, rapportés au demi-poids atomique, l'emportent en moyenne de 2^{Cal} environ sur les sels de strontiane; lesquels surpassent eux-mêmes dans une proportion bien plus forte les sels de calcium, soit $+8^{Cal}$ pour les azotates, $+3^{Cal},5$ pour les formiates, $+4^{Cal},2$ pour les acétates, $+4^{Cal},6$ pour les glycolates, $+4^{Cal},4$ pour les picrates : en moyenne, une différence voisine de 4^{Cal} pour les sels organiques.

(1) F, chaleur de fusion de l'acide.

Les oxysels de calcium sont d'ailleurs des sels moins saturés chimiquement que ceux de baryum, ou de strontium : car ils forment avec l'eau des hydrates plus stables et produits avec un plus grand dégagement de chaleur. Ils conservent donc, dans une constitution chimique semblable, une tendance plus grande à former des combinaisons ultérieures.

Enfin, si nous rapprochons les sels monobasiques des métaux alcalins et ceux des métaux alcalino-terreux, nous observons que la formation des sels de sodium surpasse dans tous les cas connus celle des sels de baryum, et par conséquent de strontium et de calcium. L'écart, rapporté à un équivalent, entre le sodium et le baryum est de $+4^{Cal},6$ pour les azotates, $+3^{Cal},9$ pour les formiates, $+2^{Cal},0$ pour les acétates, $+5^{Cal},2$ pour les propionates, $+4^{Cal},4$ pour les glycolates, $+8^{Cal},7$ pour les picrates; c'est-à-dire voisin de $4^{Cal},0$ pour la plupart des sels des acides gras.

Ces excès thermiques, observés soit dans la comparaison des sels alcalins avec les sels alcalino-terreux, soit dans la comparaison de ces derniers entre eux, sont corrélatifs avec l'énergie plus ou moins grande mise en jeu dans la combinaison de l'eau avec les hydroxydes; c'est-à-dire avec leur tendance à former des hydrates secondaires, plus ou moins facilement dissociables, lesquels traduisent, comme pour les sels eux-mêmes, un degré moins avancé dans la saturation totale, c'est-à-dire une tendance plus grande à former des combinaisons ultérieures.

Les mêmes remarques sont applicables aux sels des métaux proprement dits. Le magnésium représente, comme toujours, la transition, la chaleur de formation des sels de ce métal, dans les deux cas étudiés, étant inférieure à celle des sels de calcium, soit de 4^{Cal} pour les glycolates et de $8^{Cal},6$ pour les picrates. La tendance si marquée des sels magnésiens à former des sels basiques en présence de

l'eau n'a pas permis jusqu'ici d'en étudier d'autres dans le groupe des acides monobasiques.

Le manganèse vient ensuite, étant inférieur au calcium de 5^{Cal},6 dans les formiates, de 6^{Cal},5 dans les acétates.

Les oxydes de zinc et de cuivre sont un peu inférieurs à celui du manganèse, quoique avec des valeurs voisines; ils sont inférieurs de 6^{Cal} à 8^{Cal} aux sels de chaux.

L'oxyde de mercure (dans les oxysels) se rapproche des précédents.

L'oxyde de plomb, au contraire, surpasse les autres oxydes métalliques, étant inférieur seulement de 3^{Cal} à 5^{Cal} au calcium; circonstance qui semble liée avec la saturation propre plus avancée de ses sels, lesquels cristallisent, pour la plupart, à l'état anhydre en présence de l'eau. Aussi l'oxyde de plomb est-il une base plus forte que la plupart des oxydes métalliques.

Les mêmes remarques s'appliquent à l'oxyde d'argent, qui donne des valeurs voisines des sels de plomb et des sels pareillement anhydres.

Tels sont les résultats qui résultent de la comparaison des diverses bases dans la formation thermique des sels solides. On voit qu'ils traduisent une tendance générale et une inégalité thermique, qui ne change guère de signe dans la série, au moins pour les oxysels. Mais il n'est pas possible d'exprimer cette tendance par des coefficients numériques, ou modules de substitution absolument déterminés.

Cette tendance et cette inégalité ne sont pas en relation avec les poids moléculaires des bases ou des acides, ni avec la valence mono ou biatomique des bases. Ils sont, au contraire, dans une relation incontestable avec l'aptitude des bases et des sels à former des hydrates secondaires, plus ou moins stables. Mais il convient d'observer que cette aptitude n'est pas la cause des différences observées, attendu que les nombres représentatifs de la for-

mation des sels dans l'état solide sont indépendants de la combinaison des sels, des acides ou des bases avec l'eau. C'est, au contraire, l'aptitude à former des hydrates, qui paraît être la conséquence des relations thermiques observées dans la formation des sels solides, et indépendamment de l'action des dissolvants.

3. Les relations que je viens d'exposer ont été constatées pour l'état solide de tous les corps réagissants; mais il suffit de réfléchir pour reconnaître que les différences thermiques observées sont indépendantes de l'état même des acides, gazeux, liquide, solide ou dissous, aussi bien que de l'état physique de l'eau éliminée; pourvu que cet état soit le même dans la série des sels du même acide. Elles ne dépendent, en réalité, que de l'état solide des bases et de celui des sels comparés.

Nous pouvons dès lors poursuivre ces comparaisons et les étendre à d'autres groupes de sels et constater ainsi les différences suivantes dans la formation thermique des sels des acides monobasiques gazeux ou liquides, pour lesquels la chaleur de formation a été mesurée dans un semblable état.

Il s'agit ici des chaleurs de substitutions entre les bases.

Substitution des hydroxydes solides les uns aux autres dans les sels solides; chaleur dégagée.

Bases substituées.	Chlorures.	Bromures.	Iodures.	Fluorures.	Cyanures.	Azotates (comme comparaison).
Oxyde de K^2 substitué à Na^2...	+11,8	+15,2	+18,4	+17,0	+10,4	+12,6
» Na^2 à Li^2	+27,2	+31,0	+25,0	»	»	+18,0
» Na^2 à Tl^2	+ 8,0	— 1,8	—12,8	»	»	»
» Na^2 à Ba	+13,5	+15,6	»	—11,5	+11,6	+ 9,1
» Na^2 à Ca	+36,0	+35,1	»	»	»	»
» Ba à Sr	+ 9,5	+10,4	»	— 1,4	»	+ 4,4
» Sr à Ca	+13,1	+15,1	»	+ 5,7	»	+16,2
» Ca à Mg	+21,6	+23,4	+25,7	+ 9,9	»	»
» Ca à Mn	+ 5,8	»	»	»	»	»
» Ca à Fe	+10,0	»	»	»	»	»
» Ca à Co	+10,7	»	»	»	»	»
» Ca à Ni	+10,1	»	»	»	»	»
» Ca à Zn	+ 9,4	+ 3,0	— 5,5	»	Na^2 à Zn : +10,1	»
» Ca à Cd	— 3,5	—14,7	—21,9	»	Na^2 à Cd : + 5,2	»
» Ca à Cu	+ 9,6	— 0,1	»	»	»	»
» Ca à Cu^2	+ 5,7	»	—20,1	»	»	»
» Ca à Pb	— 9,8	—20,8	—28,3	+15,0	»	+ 2,1
» Ca à Hg	— 8,5	—24,3	—43,2	»	Na^2 à Hg : - 7,4	»
» Ca à Ag^2	—27,7	—45,1	—60,7	+29,0	»	+24,2
» Na^2 à Ag^2	+ 8,4	— 4,0	—19,6	+21,8	—16,4	+53,9
» Ca à Pd	+ 6,6	— 9,2	—33,6	»	Na^2 à Pd : — 18,8	»
» Ca à $\frac{1}{3}$ Al	+44,1	+45,9	+41,1	»	»	»
» Ca à $\frac{1}{3}$ Cr	+26,4	»	»	»	»	»
» Ca à $\frac{1}{3}$ Fe	+23,5	»	»	»	»	»

D'après ces nombres, dans la série des hydroxydes des métaux alcalins et alcalinoterreux, l'ordre de grandeur des chaleurs de substitution est le même que pour les oxysels, et spécialement pour les azotates; sauf deux anomalies, l'une relative au thallium, métal analogue au plomb, l'autre aux fluorures de baryum et de strontium, qui accusent le caractère spécial de l'acide fluorhydrique; les sels terreux de ces acides étant insolubles et anhydres par opposition aux chlorures, bromures, iodures de mêmes métaux. Les caractères chimiques particuliers des acides, dans leur union avec les bases, se traduisent ainsi par leurs chaleurs de neutralisation.

Pour les oxydes des métaux proprement dits, j'ai pris comme terme de comparaison l'hydroxyde de calcium, moins éloigné des oxydes métalliques que la soude par sa constitution. Le groupe fer (protosels), cobalt, nickel, zinc et cuivre (sels cuivriques) donne des valeurs de substitution presque égales.

L'oxyde de cadmium, au contraire, s'écarte tout à fait de l'oxyde de zinc, sa chaleur de combinaison avec les hydracides surpassant dans tous les cas notablement celle de l'oxyde de zinc et même, pour les hydracides proprement dits, celle de l'hydrate de calcium. Rappelons que ce caractère coïncide avec l'aptitude du cadmium à former des chlorure, bromure, iodure anhydres et cristallisables: aptitude opposée à la tendance des sels de la série dite magnésienne, et même des sels alcalinoterreux, à former des hydrates stables.

Sous ce rapport, le cadmium se rapproche du plomb. La chaleur de formation des sels haloïdes de ce dernier métal surpasse celle des sels de cadmium, et *a fortiori* celle des sels de chaux correspondants; à l'exception du fluorure, lequel précisément ne forme pas d'hydrate stable et se rapproche des sels de plomb par son insolubilité.

Les mêmes phénomènes s'accusent pour les sels haloïdes du mercure et plus encore de l'argent.

Avec ce dernier métal, il y a inversion, même pour la soude, vis-à-vis des acides bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique; tandis que le fluorure contraste avec les chlorure, bromure, iodure, par sa solubilité et par la petitesse relative de sa chaleur de formation. Vis-à-vis de l'acide cyanhydrique, la soude elle-même est surpassée par les oxydes de mercure et d'argent.

Les sesquioxydes sont les plus faibles de toutes les bases dans la formation de leurs sels haloïdes anhydres, l'alumine surtout qui est surpassée même par l'oxyde ferrique; mais cette dernière inégalité ne subsisterait pas pour les sels dissous.

4. Il convient maintenant de comparer la substitution des différents acides monobasiques normaux les uns aux autres, vis-à-vis d'une même base, les acides étant envisagés dans l'état solide.

A ce point de vue, l'acide azotique l'emporte sur tous les autres oxacides, quelle que soit la base à laquelle il est combiné; l'excès de la chaleur de formation des azotates sur les formiates, par exemple, variant de + 16,7 (sels de K) à + 8,2 (sels de Ca), c'est-à-dire ne répondant pas à un module constant. L'acide formique et l'acide glycolique viennent ensuite par les chaleurs de formation de leurs sels terreux et métalliques, lesquelles, en outre, sont fort voisines entre elles.

L'iodate de potasse offre aussi une valeur considérable; mais aucun autre iodate n'a été étudié thermiquement, et l'insolubilité des iodates terreux et métalliques les écarte des azotates et des sels organiques correspondants formés par des acides monobasiques.

Les acétates, benzoates, propionates, butyrates, valérates ont des chaleurs de formation très voisines; comme il

convient à des acides de constitution chimique aussi semblable. Mais leur chaleur de formation est inférieure de 2^{Cal} à 4^{Cal} à celle des formiates et glycolates. Cette différence doit être attribuée, pour les glycolates, à la substitution de HO à H. Pour les formiates, elle est due, sans doute, à la dose considérable d'oxygène, contenue dans le premier terme des séries homologues.

Le cuminate de soude est notablement inférieur à son homologue inférieur, le benzoate.

Les acides isomères, valérique et triméthylacétique, donneraient des chaleurs de formation sensiblement différentes.

On remarquera que les substitutions électronégatives tendent à exalter le caractère acide. Telle est la substitution de H^2O à H^2 (ou de l'hydroxyle HO à H, ce qui est la même chose).

Soient les sels Na :

			Sels Ca.
Acétate	$C^2H^3NaO^2$	+ 17,4	$\frac{1}{2}$ 21,6 ou +10,8
Glycolate	$C^2H^3NaO^3$	+ 24,5	$\frac{1}{2}$ 26,8 ou +13,4
Oxyglycolate	$C^2H^3NaO^4$	+ 26,6	$\frac{1}{2}$ 31,2 ou +15,6
Benzoate	$C^7H^5NaO^2$	+ 17,5	
Oxybenzoate (ortho)	$C^7H^5NaO^3$	+ 19,7	

De même la substitution chlorée :

Acétate	$C^2H^3KO^2$	+ 21,9
Chloracétate	$C^2Cl^3KO^2$	+ 26,6

Nous retrouverons ce phénomène avec l'acide malonique bibromé, dans l'ordre des acides bibasiques.

Cette substitution change même le caractère des phénols, qu'elle transforme en acides véritables.

De même la substitution nitrée :

Benzoate	$C^7H^5NaO^2$	+17,5
Nitrobenzoate ortho	$C^7H^4(AzO^2)NaO^2$	+18,1
» para	»	+18,5
» méta	»	+19,4
Cuminate	$C^{10}H^{11}NaO^2$	+13,6
» nitré	$C^{10}H^{10}(AzO^2)NaO^2$	+16,7

Le caractère de cette dernière substitution est surtout exalté dans les phénols, qu'elle transforme en acides véritables, comme le montrent les observations relatives à l'acide picrique. Ce dernier offre d'ailleurs des phénomènes spéciaux.

Les sels de potassium et de sodium de l'acide picrique l'emportent un peu sur les formiates correspondants; les picrates de baryte, de chaux, de strontiane et même de plomb ont des valeurs voisines des acétates; tandis que les sels de zinc, de cuivre et de mercure ont des valeurs bien plus faibles. Il n'existe pas, entre les sels de cet acide et ceux des acétates, le même parallélisme thermique que l'on observe entre les sels des divers acides gras.

En résumé, l'affinité inégale des divers acides pour une même base et l'affinité inégale des diverses bases pour un même acide se traduisent nettement dans la chaleur de formation des sels à l'état solide : état dans lequel n'interviennent ni l'action physico-chimique du dissolvant, ni sa combinaison propre avec les sels dissous. En outre, les valeurs précédentes sont applicables au même titre aux bases solubles, telles que les alcalis, et aux bases insolubles, telles que les hydroxydes métalliques; aux acides solubles, tels que l'acide acétique, et aux acides insolubles, ou presque insolubles, tels que l'acide cuminique; enfin aux sels solubles, tels que ceux de potassium et aux sels insolubles, tels que ceux d'argent. Le mode de comparaison établi par cette voie offre donc un caractère bien plus grand de généralité que les chaleurs de neutralisation déterminées sur des systèmes dissous. Observons en

outre que, lorsqu'on opère en présence de l'eau, il convient de complét de la formation des sels proprement dits, à savoir l'existence des hydrat sels constituent en se combinant avec l'eau elle-même. Poursuivons l'a

II. — Acides bibasiqu

1. Le Tableau suivant réunit les valeurs connues, relatives aux sulfates qu'un petit nombre de sels. Ils comprennent les sels bibasiques normaux et

T

Acides bibasiques. — Sels neutre

	Sulfates.	Phosphites.	Oxalates (¹).
$2KOH$	+82,8 ou +41,4×2	» »	+58,9 ou +29,5×2
KOH	» +48,9	» »	» +35,2
$2NaOH$	+70,5 ou +35,3×2	+42,2 ou +21,1×2	+53,2 ou +26,6×2
$NaOH$	» +43,8	» +35,5	+28,4
$2LiOH$	+56,8 ou +28,4×2	» »	» »
$LiOH$	» »	» »	» »
CaO, H^2O	+49,6 ou +24,8×2	» »	+40,7 ou +20,4×2
SrO, H^2O	+60,7 ou +30,4×2	» »	+45,9 ou +23,0×2
BaO, H^2O	+67,0 ou +33,5×2	» »	+44,4 ou +22,2×2
MgO, H^2O	+30,1 ou +15,1×2	» »	» »
MnO, H^2O	+33,5 ou +16,6×2	» »	+29,3 ou +14,7×2
ZnO, H^2O	+23,8 ou +11,9×2	» »	+25,7 ou +12,9×2
CdO, H^2O	+33,4 ou +16,7×2	» »	» »
CuO, H^2O	+22,8 ou +11,4×2	» »	» »
$PbO + H^2O$ sol	+41,1 ou +20,6×2	+18,7 ou + 9,4×2	+28,6 ou +14,3×2
$2TlOH$	+59,3 ou +29,7×2	» »	» »
$HgO + H^2O$ sol	+22,5 ou +11,3×2	» »	+14,5 ou + 7,3×2
$Ag^2O + H^2O$ sol	+36,3 ou +18,2×2	» »	+22,8 ou +11,4×2

(¹) Les oxalates insolubles renferment souvent de l'eau de cristallisation, dont la combi- De même, les autres sels organiques insolubles.

iscussion des équilibres par une considération qui est indépendante
les et instables, dissociés et non dissociés que les acides, les bases et les
ation de ces idées.

MENT DITS.

oxalates, aux malonates, et à divers acides, pour lesquels on n'a étudié
rs sels monobasiques, autrement dits sels acides.

ac.

asiques; sels acides monobasiques.

Malonates.	Tartronate (acide alcool).	Malate. (acide alcool).	Tartrate (acide dialcool).
,2 ou +24,1×2	+54,8 ou +27,4×2	+47,0 ou +23,5×2	+53,2 ou +26,6×2
» +28,7	+31,4 »	+29,6 »	» +35,0
1,4 ou +20,7×2	+48,9 ou +24,5×2	+41,9 ou +22,0×2	+45,8 ou +22,9×2
» +25,9	» »	+21,9 »	» +26,0
			(KOH+NaO : +49,6)
1,6 ou +15,8×2	» »	» »	» »
» +17,5	» »	» »	» »
0,5 ou +10,3×2	+33,4 ou +16,7×2	» »	» »
2,1 ou +16,1×2	» »	» »	» »
1,3 ou +15,7×2	» »	» »	» »
» »	» »	» »	» »
» »	» »	» »	» »
0,0 ou + 5,0×2	» »	» »	» »
» »	» »	» »	» »
» »	» »	» »	» »
» »	» »	» »	» »
» »	» »	» »	» »
» »	» »	» »	» »
8,8 ou + 9,4×2	» »	» »	+ 9,4 ou + 4,7×2

on développe une certaine quantité de chaleur, qu'il conviendrait de compter séparément.

Voici des valeurs isolées que je donne pour compléter ces listes :

Pyrophosphates	$P^2O^5Na^2H^2$	$+28,9$ ou $+14,5\times 2$	»
Malonates bibromés	$C^3Br^2K^2O^4$	$+69,0$ ou $+34,5\times 2$	»
	$C^3Br^2KHO^4$	$+37,0$	»
Succinates	$C^4H^4K^2O^4$	$+46,2$ ou $+23,1\times 2$	$C^4H^4Na^2O^4$ $+39,8$ ou $+19,9\times 2$
	$C^4H^5KO^4$	$+26,2$	$C^4H^5NaO^4$ $+20,1$
Isosuccinates	$C^4H^4K^2O^4$	$+49,1$ ou $+24,6\times 2$	$C^4H^4Na^2O^4$ $+40,5$ ou $+20,3\times 2$
	$C^4H^5KO^4$	$+28,2$	»
Pyrotartrates	$C^5H^6K^2O^4$	$+44,8$ ou $+22,4\times 2$	»
	$C^5H^7KO^4$	$+24,6$	»
Glutarates	$C^5H^6K^2O^4$	$+44,6$ ou $+22,3\times 2$	»
	$C^5H^7KO^4$	$+26,6$	»

Phtalates

	$C^8H^4Na^2O^4$.	Pb (1).	Ag^2 (2).
Ortho	$+41,9$ ou $+22,0\times 2$	$+11,1$ ou $+5,6\times 2$	$+12,2$ ou $+6,0\times 2$
Méta	$+40,4$ ou $+20,2\times 2$	$+8,2$ ou $+4,1\times 2$	$+9,9$ ou $+5,0\times 2$
Para	$+39,1$ ou $+19,6\times 2$	$+9,4$ ou $+4,7\times 2$	$+13,2$ ou $+6,6\times 2$

(1) Depuis $PbO + H^2O$ sol.
(2) Depuis $Ag^2O + H^2O$ sol.

2. Comparons les différences thermiques relatives aux divers hydroxydes, en parlant d'abord des sels neutres unis aux sels bibasiques normaux.

La chaleur de formation, comptée depuis l'acide et la base normaux, suit la même marche générale que dans la série des sels monobasiques. Ainsi les sels de potassium l'emportent sur ceux de sodium; l'écart étant de 3 à 4^{Cal} par équivalent pour les sels organiques, et de 6,1 pour les sulfates, sensiblement comme pour les azotates. Entre les sels de sodium et de lithium, on observe à peu près le même écart (de 7^{Cal} à 5^{Cal}) que pour les azotates. La chaleur de formation, rapportée aux poids équivalents, baisse également du sodium au baryum ; malgré la prépondérance apparente, due à l'insolubilité des sels de cette dernière base.

Les sels de baryum et de strontium ont des valeurs voisines, mais notablement plus fortes que celles du calcium.

La magnésie vient après, pour les sulfates comme pour les sels monobasiques, avec des valeurs voisines de celles des sulfates de manganèse et de cadmium ; ceux de cuivre, de zinc et de mercure sont voisins.

Les sulfates de plomb et d'argent les surpassent, en se rapprochant du sel de calcium, précisément comme avec les azotates. Cette relation entre les sels de plomb et d'argent s'observe aussi pour les phtalates, lesquels sont surpassés de 15^{Cal} environ par les sels sodiques correspondants; l'écart étant analogue pour les sulfates et oxalates, et même azotates, quoique sensiblement moindre pour les acétates, et plus fort pour les picrates.

La signification générale des valeurs thermiques relatives à la formation des sels solides des acides bibasiques est donc à peu près la même que pour les sels des acides monobasiques. On remarquera que la solubilité ou l'insolubilité des sels joue peu de rôle dans cet ordre de rapprochements.

3. Nous pouvons étendre ces comparaisons aux hydracides bivalents, envisagés à l'état gazeux ou dissous, comme nous l'avons fait pour les hydracides monovalents, en nous fondant sur cette observation que les différences thermiques entre les chaleurs de neutralisation des bases rapportées à l'état solide dépendent seulement de l'état solide de la base et du sel. Voici les résultats ainsi obtenus pour les sulfures solides :

Bases substituées.	Sulfures.
Oxyde de K^2 substitué à Na^2......	+10,3
» (K + H) à (Na + H)...	+ 6,3
Na^2 à Ca......................	+ 7,9
» à Sr......................	+ 1,8
» à Ba......................	+ 1,6
» à Mg......................	+22,7
» à Fe......................	− 2,3
» à Co......................	− 5,1
» à Ni......................	− 5,2
» à Zn......................	+ 6,9
» à Cd......................	+15,3
» à Cu......................	+20,1
» à Pb......................	+ 8,0
» à Tl^2......................	+23,1
» à Hg......................	+36,3
» à Ag^2......................	+42,5

Il résulte de ces données qu'il se produit une inversion complète entre les chaleurs de formation des chlorures, azotates, sulfates, etc., et celles des sulfures : la substitution des oxydes métalliques aux alcalis dégageant des quantités de chaleur de plus en plus grandes vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré ; tandis qu'elle dégage des quantités de chaleur de plus en plus petites vis-à-vis des hydracides monovalents, ou des oxacides. Les conséquences de cette inversion, aussi bien dans l'étude des réactions chimiques que celle des équilibres dus à l'intervention des sulfhydrates alcalins et métalliques et des hydrates d'hydra-

cides, sont très importantes : je les ai développées ailleurs (*Essai de Mec. chim.*, t. II, p. 552 à 568). Il n'y a donc pas lieu d'y revenir ici.

4. Plaçons-nous maintenant au point de la substitution thermique des acides bibasiques solides les uns aux autres, toujours dans les sels solides.

La chaleur de formation des sulfates neutres l'emporte sur celle de tous les autres sels, et cela dans toute la série des oxydes, comme on devait s'y attendre. Les oxalates surpassent pareillement les autres oxysels organiques, à l'exception du malonate bibromé : ce qui tient sans doute à la grande richesse en oxygène de l'acide oxalique, premier terme de la série homologue.

Si nous examinons les sels organiques de constitution semblable, nous observons d'abord que le premier terme, l'acide oxalique, surpasse ses homologues à poids moléculaire plus élevé; de même que l'acide formique surpassait l'acide acétique et ses autres homologues, ainsi que l'acide benzoïque. Mais entre les malonates, succinates, pyrotartrates, ainsi que par les phtalates (ortho), les différences sont minimes et non systématiques.

Remarquons encore que la chaleur de formation des sels d'un acide alcool est d'ordinaire un peu plus forte que celle des sels de l'acide correspondant, qui en diffèrent par O en moins, c'est-à-dire de l'acide normal dont l'acide alcool diffère par la substitution de H^2O à H^2 (ou de l'hydroxyle HO à l'hydrogène H). J'ai déjà fait plus haut (p. 156) la même remarque pour l'acide glycolique, comparé à l'acide acétique; on la retrouve pour l'acide tartronique, comparé à l'acide malonique. A la vérité, l'acide malique et l'acide succinique donneraient des valeurs à peu près pareilles. Mais l'acide tartrique (dialcool) l'emporte sur ces deux acides, dont il diffère par un ou deux hydroxyles, HO et 2HO, substitués à H et H^2 respectivement.

La substitution du brome à l'hydrogène dans l'acide

malonique en accroît le caractère acide (défini par la chaleur de formation de ses deux sels potassiques solides) ; observation pareille à celle qui a été faite plus haut pour le trichloracétate (substitution chlorée) et pour le picrate (substitution nitrée).

En ce qui touche l'isomérie, les isosuccinates surpassent les succinates. Quant aux pyrotartrates, comparés aux glutarates, il y a égalité pour les sels neutres de potasse; inégalité pour les sels acides. Enfin, parmi les trois acides phtaliques, l'acide ortho surpasse les deux autres ; tandis que le méta et le para fournissent des valeurs voisines.

J'ajouterai que la chaleur de formation des sels bibasiques de ces séries, sauf pour l'acide oxalique, ne diffère guère de celle des sels organiques monobasiques, l'une et l'autre classes de sels neutres étant rapportées à un nombre d'équivalents des mêmes bases. Mais l'équilibre chimique entre les acides de ces divers groupes, et spécialement entre les acides bibasiques et les acides monobasiques dans les dissolutions, est réglé d'ordinaire par le concours des sels neutres et des sels acides, suivant des principes que j'ai exposés ailleurs (*Essai de Méc. Chim.*, t. II, p. 548 à 670).

5. Passons maintenant aux sels acides des acides bibasiques, lesquels sont aussi des sels normaux. Il n'existe de mesures thermiques que pour les sels de potassium, de sodium et, dans un seul cas, de lithium. On peut les envisager à un double point de vue, soit en cherchant la chaleur dégagée par les deux équivalents de base, successivement ajoutés à une molécule d'acide bibasique ; soit en évaluant la chaleur dégagée par la combinaison d'une molécule de sel neutre avec une nouvelle molécule d'acide.

Soit d'abord la combinaison successive de 2 équivalents de base, ROH, avec une molécule d'acide, MH^2.

$$MH^2 + ROH = MHR + H^2O \text{ : sel acide.}$$
$$MHR + ROH = MR^2 + H^2O \text{ : sel neutre.}$$

		KOH.	NaOH.
Sulfates	Acide libre	+ 48,9	+ 43,8
	Sel acide	+ 33,9	+ 26,7
Phosphites	Acide libre	»	+ 25,5
	Sel acide	»	+ 16,7
Oxalates $C^2H^2O^4$	Acide libre	+ 35,2	+ 28,7
	Sel acide	+ 21,7	+ 19,5
Malonates $C^3H^4O^4$	Acide libre	»	+ 25,9
	Sel acide	»	+ 15,5
Malonate bibromé $C^3H^2Br^2O^4$	Acide libre	+ 37,0	»
	Sel acide	+ 32,0	»
Succinates $C^4H^6O^4$	Acide libre	+ 26,2	+ 20,1
	Sel acide	+ 20,0	+ 19,7
Isosuccinate $C^4H^6O^4$	Acide libre	+ 28,2	»
	Sel acide	+ 20,9	»
Pyrotartrate $C^5H^8O^4$	Acide libre	+ 24,6	»
	Sel acide	+ 20,2	»
Glutarate. $C^5H^8O^4$	Acide libre	+ 26,6	»
	Sel acide	+ 18,0	»

On voit, d'après ces nombres, que tous les sels acides observés sont formés avec un premier dégagement de chaleur, supérieur à la chaleur dégagée par l'addition du second équivalent de base. Cette circonstance joue un rôle essentiel dans les équilibres et partages qui se produisent entre les divers acides, soit en l'absence, soit en présence de l'eau (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 587 et 642). L'écart entre le sel neutre et le sel acide varie d'ailleurs considérablement, depuis $+17^{Cal}$ environ (sulfates), jusqu'à $+1^{Cal},4$ (succinate de soude).

Il résulte de ces relations que tous les sels acides observés, sans exception, sont formés avec un dégagement de chaleur supérieur à celui des sels neutres ; même en les calculant pour une même proportion de base. Ce résultat contraste avec celui qui s'observe dans les dissolutions, où l'addition de l'acide au sel neutre absorbe presque toujours de la chaleur : la différence s'explique d'ailleurs par

la comparaison des chaleurs de dissolution. Il en résulte que l'addition d'une molécule acide (solide) à une molécule de sel neutre bibasique, réaction susceptible de former deux molécules de sel acide monobasique, dégage toujours de la chaleur, soit

$SO^4K^2 + SO^4H^2 = 2SO^4KH$......	+15,0	$SO^4Na^2 + SO^4H^2$.....	+17,0
$C^2H^2O^4 + C^2H^2O^4 = 2C^2HKO^4$.....	+11,5	$C^2Na^2O^4 + C^2H^2O^4$....	+ 3,6
		$C^3H^2Na^2O^4 + C^3H^4O^4$....	+10,4
		$C^3H^2Li^2O^4 + C^3H^4O^4$....	+ 3,4

Phosphite Na²..	+8,8	Malonate bibromé K².	+9,2	Pyrotartrate K².	+4,4
Succinate K²...	+6,2	Succinate Na².......	+0,4	Glutarate K²....	+8,6
Isosuccinate K².	+7,2				

Ces résultats sont analogues à ceux que l'on observe pour les sels acides des acides monobasiques ; le dégagement de chaleur étant seulement plus faible d'ordinaire pour ces derniers :

Iodate......	$IO^3K + IO^3H = I^2O^6KH$	: + 3,3
Acétate.....	$C^2H^3NaO^2 + 2C^2H^4O^2$	: + 5,5
Glycolate...	$C^2H^3NaO^3 + C^2H^3NaO^3$	: + 2,9

On retrouve le même fait avec les quadroxalates et quadromalonates solides

$C^2H^2O^4 + C^2HKO^4$.. + 3,8 $C^3H^4O^4 + C^3H^3KO^4$.. + 4,4

De là la question de savoir si les sels acides, même réputés du type normal, ne possèdent pas en réalité, à l'état solide, une constitution polymoléculaire ; auquel cas l'action de l'eau qui les dissout, au lieu de représenter une décomposition simple régénérant un acide et un sel neutre, sans changement du nombre de molécules

$$2SO^4KH = SO^4K^2 + SO^4H^2,$$

serait, en réalité, la dissociation régulière d'un corps en ses deux composants, avec duplication du nombre de molécules

$$S^2O^8K^2H^2 = SO^4K^2 + SO^4H^2 ;$$

ce qui répondrait peut-être mieux aux phénomènes observés dans la dissolution des sels acides.

Toutefois, la différence entre ces deux manières de voir est plus apparente que réelle ; car la dissociation des composés binaires présente précisément les deux mêmes types ; ayant lieu tantôt sans changement du nombre de molécules, comme celle des hydracides

$$2\,HCl = H^2 + Cl^2,$$

ce qui répondrait à la première formule de décomposition des bisulfates ;

Tantôt avec variation du nombre des molécules

$$2\,H^2O = 2\,H^2 + O^2 \text{ (2 molécules changées en 3)},$$
$$C^2H^6 = C^2H^4 + H^2 \text{ (1 molécule changée en 2)}.$$

III. — Acides tribasiques.

1. L'étude thermique n'a été poussée jusqu'à la mesure de la chaleur de formation des sels solides que pour quatre de ces acides seulement.

Un seul, l'acide carballylique, est un acide tout à fait normal. L'acide citrique est analogue, mais avec la fonction alcoolique simultanée. Les acides phosphorique et arsénique sont analogues entre eux, mais avec des fonctions dissemblables pour les trois valences acides.

Le Tableau suivant renferme les nombres observés :

Acides tribasiques. — Sels neutres tribasiques, sels acides bibasiques et monobasiques.

	Phosphates PH^3O^4.		Arséniates AsH^3O^4.		Tricarballylates $C^6H^8O^6$.		Citrates $C^6H^8O^7$ (acide alcool).	
3 KOH........	»	»	»	»	+71,5	ou +23,8 × 3	+73,4	ou +24,5 × 3
2 KOH........	»	»	»	»	+51,9	ou +26,0 × 2	+55,9	ou +28,0 × 2
KOH..........	»	+36,1	»	+33,5	»	+27,1	»	+30,6
3 NaOH........	+53,6	ou +17,9 × 3	»	»	+57,6	ou +19,2 × 3	+62,8	ou +20,9 × 3
2 NaOH........	+41,0	ou +20,5 × 2	»	»	»	»	+45,2	ou +22,6 × 2
NaOH.........	»	+30,4 (1)	»	»	»	»	+26,5	»
3(CaO, H^2O)(2).	+43,9 × 2	ou +14,6 × 6	+38,1 × 2	ou +12,7 × 6				
2(CaO, H^2O)...	+35,1 × 2	ou +17,5 × 4	+32,7 × 2	ou +16,4 × 4				
CaO, H^2O......	»	»	»	»				
3(SrO, H^2O)...	+52,2 × 2	ou +17,4 × 6	+49,2 × 2	ou +16,4 × 6				
2(SrO, H^2O)...	+40,8 × 2	ou +20,4 × 4	+40,6 × 2	ou +20,3 × 4				
3(BaO, H^2O)...	+61,6 × 2	ou +20,5 × 6	+62,5 × 2	ou +20,8 × 6				
2BaO, H^2O....	+41,1 × 2	ou +20,4 × 4	+40,6 × 2	ou +20,3 × 4				
3(MgO, H^2O)..	+35,9 × 2	ou +15,0 × 6	»	»				
3(MnO, H^2O)..	+29,9 × 2	ou +10,0 × 6	»	»				

(1) Évalué d'après les valeurs relatives aux azotates et aux sulfates neutres, auxquels les phosphates monobasiques sont comparables.

(2) Les phosphates terreux et métalliques, ainsi que les arséniates correspondants, sont calculés dans l'état précipité.

2. Comparons d'abord la substitution des bases les unes aux autres; les exemples que nous possédons sont peu nombreux. Ils montrent cependant que la potasse l'emporte sur la soude, comme avec les sels des acides monobasiques et bibasiques et l'écart représente une quantité analogue par équivalent ($+ 6^{Cal}$ à $+ 4^{Cal}$ pour les tricarballylates et citrates, aux divers degrés de saturation).

La baryte surpasse ici la strontiane, qui l'emporte sur la chaux, supérieure elle-même à la magnésie, et *a fortiori* au manganèse, du moins pour les phosphates et arséniates tribasiques.

Les sels bibasiques de baryte et de strontiane fournissent des valeurs à peu près égales, inférieures d'ailleurs aux sels de chaux. Cette égalité approximative entre la baryte et la strontiane existait déjà pour les acides bibasiques normaux, tels que les acides oxalique et malonique.

4. La substitution des acides tricarballylique et citrique vis-à-vis d'une même base fournit, pour la potasse et la soude, des valeurs comprises entre +0,7 et +2,5; l'acide citrique donnant les plus gros chiffres.

En présence d'un seul équivalent de base, l'acide phosphorique surpasse tous les autres, et l'acide arsénique l'emporte sur les deux acides organiques. L'acide phosphorique donne des valeurs voisines, en présence de trois bases alcalino-terreuses.

Ajoutons, comme termes de comparaison, que les chaleurs de combinaison du phosphate et de l'arséniate monopotassique sont inférieures à celles de l'azotate ou du sulfate monoacide, mais voisines de l'oxalate monobasique.

La chaleur de combinaison des phosphates bibasiques est comprise entre celles des oxalates et des malonates et surpasse le double de celle des acétates et sels organiques monobasiques analogues. De même pour les tricarballylate et citrates bibasiques.

Quant aux sels tribasiques comparés aux sels monobasiques, ils donnent lieu à des rapprochements ana-

logues : les citrates et carballylates alcalins étant comparables à 3 molécules de formiates et le phosphate de soude à 3 molécules d'acétate; enfin les phosphates de chaux, de baryte et de strontiane, à 3 molécules des formiates ou glycolates correspondants.

5. Passons à la comparaison des trois degrés de saturation des acides tribasiques entre eux. Il convient, comme avec les acides bibasiques, d'envisager successivement la combinaison successive des trois équivalents de base avec une molécule tribasique :

$MH^3 + ROH = MH^2R + H^2O$: sel monobasique
$MH^2R + ROH = MHR^2 + H^2O$: sel bibasique
$MHR^2 + ROH = MR^3 + H^2O$: sel tribasique;

puis, en sens inverse, la combinaison du sel tribasique avec un excès d'acide, qui le change en sels bibasique et monobasique, et la combinaison du sel bibasique avec un excès d'acide, qui le change en sel monobasique.

Commençons par la saturation successive d'une molécule d'acide.

Tricarballylates			Citrates.		
1er KOH	2e KOH	3e KOH	1er KOH	2e KOH	3e KOH
+27,1	+24,8	+19,6	+30,6	+25,3	+17,5
»	»	»	1er NaOH	2e NaOH	3e NaOH
			+26,5	+18,7	+17,6

Phosphates.		Arséniates.	
1er KOH	»	1er KOH	»
+36,1		+33,5	
2 NaOH	3e NaOH	»	»
+41,0 ou +20,5×2	+12,6		
$2\frac{1}{2}(CaOH^2O)$	$3^e\frac{1}{2}(CaOH^2O)$	$2\frac{1}{2}(CaOH^2O)$	$3^e\frac{1}{2}(CaOH^2O)$
+35,1 ou +17,6×2	+ 4,4	+32,7 ou +16,4×2	+ 2,7
$2\frac{1}{2}(SrOH^2O)$	$3^e\frac{1}{2}(SrOH^2O)$	$2\frac{1}{2}(SrOH^2O)$	$3^e\frac{1}{2}(SrOH^2O)$
+40,8 ou +20,4×2	+ 3,7	+40,6 ou +20,3×2	+ 4,3
$2\frac{1}{2}(BaOH^2O)$	$3^e\frac{1}{2}(BaOH^2O)$	$2\frac{1}{2}(BaOH^2O)$	$3^e\frac{1}{2}(BaOH^2O)$
+41,1 ou +20,6×2	+10,3	+40,6 ou +20,3×2	+11,0

On voit d'abord que la chaleur de combinaison des équivalents successifs de la base va en décroissant, avec le nombre des équivalents déjà combinés. Mais ce décroissement est fort différent pour les citrates et carballylates, qui possèdent une triple fonction acide normale, et pour les phosphates et arséniates. Pour les premiers sels, en effet, les deux premières valeurs sont du même ordre de grandeur que pour les malonates, succinates et sels bibasiques analogues; elles sont, par conséquent, peu éloignées de la valeur unique relative aux sels gras monobasiques correspondants, quoique un peu plus fortes. La troisième valeur, particulièrement relative aux carballylates et citrates, est à peu près la même pour les acétates, benzoates, etc.

Les phosphates et les arséniates suivent une marche différente. Le premier équivalent de potasse dégage une quantité de chaleur supérieure à celle de la plupart des acides monobasiques et qui n'est surpassée que par l'acide azotique; elle répond égalcment à la première basicité de l'acide oxalique, le plus énergique des acides organiques (exempts de chlore et de brome). Mais le troisième équivalent basique des phosphates et arséniates terreux, seuls étudiés à ce point de vue dans l'état solide, dégage des quantités de chaleur beaucoup plus faibles que celles des acides normaux unis aux mêmes bases; elles se rapprochent par leur faiblesse de celles que fournissent les phénates et même les alcools polyvalents.

La chaleur de formation des phosphates solides confirme donc, sous ce rapport, les inductions tirées de l'étude de la neutralisation des sels solubles de l'acide phosphorique et concourt à établir le caractère mixte de la fonction de cet acide.

Dans tous les cas observés, le sel monoacide dégage plus de chaleur que les deux autres, pour un équivalent de base, et le sel biacide en dégage plus que le sel triacide; sauf

pour les phosphate et arséniate de baryte, qui fournissent sensiblement le même chiffre (¹). En d'autres termes, l'union du sel neutre avec un excès d'acide, pour former les sels monoacides, dégagerait dans l'état solide, sans changement du nombre de molécules :

Tricarbally-lates.....	$C^6H^5K^3O^6 + 2C^6H^8O^6 = 3C^6H^7KO^6$: $+9,8$	
	$2C^6H^5K^3O^6 + C^6H^8O^6 = 3C^6H^6K^2O^6$: $+11,1$	
Citrates....	$C^6H^7K^3O^7 + 2C^6H^8O^7$: $+18,4$	$C^6H^7Na^3O^7 + 2C^6H^8O^7$ $+16,$
	$2C^6H^7K^3O^7 + C^6H^8O^7$: $+20,9$	$2C^6H^7Na^3O^7 + C^6H^8O^7$ $+11,$
Phosphates.	$PNa^3O^4 + 2PH^3O^4 = 3PH^2NaO^4$: $+36,4$ (²)	
	$2PNa^3O^4 + PH^3O^4 = 3PHNa^2O^4$: $+15,8$	
	$2P^2Ca^3O^8 + 2PH^3O^4 = 3P^2Ca^2H^2O^8$: $+8,8 \times 2$	
	$2P^2Sr^3O^8 + 2PH^3O^4$ » $+9,0 \times 2$	
	$2P^2Ba^3O^8 + 2PH^3O^4$ » $+0,0$ (²)	
Arséniates..	$2As^2Ca^3O^8 + 2AsH^3O^4$: $+11,0 \times 2$	
	$2As^2Sr^3O^8$ $+11,7 \times 2$	
	$2As^2Ba^3O^4$ $-3,2$ (?)	

L'union du sel bibasique avec l'acide, pour former le sel monoacide, sans changement du nombre de molécules, dégage

Tricarballylate.	$C^6H^6K^2O^6 + C^6H^8O^6 = 2C^6H^7KO^6$..	$+2,3$
Citrates.......	$C^6H^6K^2O^7 + C^6H^8O^7$...............	$+5,3$
	$C^6H^6Na^2O^7 + C^6H^8O^7$..............	$+7,8$

Ces valeurs sont comparables à celles observées avec les sels des acides bibasiques. Elles donnent lieu à des observations analogues.

En présence de l'eau, il se développe pareillement des équilibres, qui se compliquent d'abord de la décomposition partielle par l'eau des sels tribasiques, et même bibasiques, des alcalis solubles. En outre, ils se compli-

---

(¹) Ces sels sont des précipités, dont la condensation moléculaire et l'hydratation ne sont pas comparables, surtout dans l'état amorphe ou colloïdal.

(²) Évalué.

quent de la précipitation partielle des sels polybasiques, dans le cas des sels des bases alcalino-terreuses et des hydroxydes insolubles.

IV. — Phénates.

1. Les phénols constituent une fonction spéciale, intermédiaire entre les acides proprement dits et les alcools ; ils forment des sels véritables, de l'ordre des sels des acides faibles.

La substitution, dans un phénol, d'un élément négatif, tel que le chlore, ou d'un groupement analogue à un tel élément, tel que AzO^2, accroît le caractère acide et finit par donner naissance à des acides véritables, tels que l'acide picrique (phénol trinitré) : c'est ce que montrent les Tableaux ci-dessous.

Ce groupe comprend, en outre, des phénols bivalents et des phénols trivalents, et des phénols à fonctions mixtes (phénols-acides, phénols-alcools, etc.) pour lesquels M. de Forcrand a fourni de précieuses déterminations et une étude approfondie.

2. Tableau des phénates rapportés à l'état solide de tous les corps réagissants.

Phénols monovalents.

$C^6H^6O + KOH$	+12,4
» $NaOH$	+ 7,3
$C^6H^5(AzO^2)O$ (ortho) + $NaOH$	+16,0
» (para) »	+12,7
» (méta) »	+11,3
$C^6H^3(AzO^2)^3O + KOH$	+29,0
» $+ NaOH$	+24,2

(Voir *Picrates*, p. 157).

Phénols bivalents.

Pyrocatéchine (ortho) :	$C^6H^6O^2$ +	NaOH.	+ 7,9
»		2 NaOH.	+ 12,3
Résorcine (méta) :	$C^6H^6O^2$ +	NaOH.	+ 6,8
»		2 NaOH.	+ 13,8 ou + 6,9 × 2
Hydroquinone (para) :	$C^6H^6O^2$ +	NaOH.	+ 7,8
»		2 NaOH.	+ 11,7 ou + 5,9 × 2
Orcine (méta) :	$C^7H^8O^2$ +	NaOH.	+ 8,9
»		2 NaOH.	+ 17,8 ou + 8,9 × 2

Phénols trivalents.

Pyrogallol (1.2.3) :	$C^6H^6O^3$ +	NaOH ..	+ 9,4
»		2 NaOH ..	+ 16,6 ou + 8,3 × 2
»		3 NaOH ..	+ 20,4 ou + 6,8 × 3

3. D'après ce Tableau, on voit d'abord que la valeur absolue de la chaleur de formation des phénates est fort inférieure à celle des sels. Pour un équivalent, NaOH, dans les phénols non substitués, elle ne surpasse pas la moitié de celle de l'acétate ou du benzoate, et elle en demeure voisine.

4. En outre, la substitution de la potasse à la soude dégage environ $+5^{Cal}$ avec le phénol et avec son dérivé trinitré, seuls étudiés, c'est-à-dire un chiffre analogue à celui des acides forts, auxquels l'acide picrique est d'ailleurs analogue. Cette presque identité de la différence mérite attention. Les sels des autres oxydes n'ont pas été examinés.

5. Au point de vue de la substitution par un groupement négatif, une substitution nitrée accroît la chaleur de formation du phénate de soude de + 8,7; trois substitutions de + 16,9, c'est-à-dire l'augmentent de $+5,6 \times 3$: la variation croît avec le degré de substitution, mais non proportionnellement. Il y aurait lieu d'examiner d'autres cas de ce genre.

6. Pour l'isomérie, on a étudié les trois cas normaux de la sériearomatique. Soit d'abord le phénol mononitré. Le sel sodique ortho répond au plus grand dégagement de chaleur; puis vient le sel para et, en dernier lieu, le sel méta; ces derniers étant plus voisins.

La prépondérance du sel ortho se retrouve avec les trois séries des phtalates isomères, ainsi que la proximité des sels para et méta. Il en est encore de même avec les amidobenzoates; tandis que les nitrobenzoates se comportent autrement.

Parmi les phénols bivalents, le premier degré de saturation fournit des valeurs à peu près égales pour les phénols ortho et para; le composé méta étant un peu inférieur. Mais il y a inversion pour le second degré de saturation : ce que montre la liste suivante.

	1[er] Na OH.	2[e] Na OH.
Pyrocatéchine (ortho).......	7,9	4,4
Hydroquinone (para)........	7,8	3,9
Résorcine (méta)............	6,8	7,0

7. On voit, en outre, que le caractère acide s'affaiblit en passant du premier sel au second, pour les deux premiers isomères, ce qui est conforme aux observations sur les sels acides des acides polybasiques, tandis que les deux valences formeront la même valeur avec l'oxyphénol méta; relation confirmée d'ailleurs pour l'orcine, corps homologue :

	1[er] Na OH.	2[e] Na OH.
Orcine..................	+8,9	+8,9

Avec le pyrogallol trivalent (1.2.3), dérivé de la série ortho, les trois saturations successives fournissent des valeurs décroissantes :

	1[er] Na OH.	2[e] Na O.	3[e] Na OH.
Pyrogallol	+ 9,4	+ 7,2	+ 3,8

8. On remarquera qu'avec l'orcine, comme avec le pyrogallol, la première valeur l'emporte sur celle du phénate ordinaire monosodique (+7,3); tandis que, dans la série des oxyphénols, les premiers sels fournissent à peu près la même valeur (+7,9; +7,8; +6,8) que ce phénate.

9. Enfin, nous pouvons comparer deux termes homologues, la résorcine et l'orcine (série méta). Les valeurs 6,9 et 8,9 sont assez inégales. Mais elles offrent ce caractère commun d'être les mêmes dans chaque cas pour le sel monosodique et pour le sel bisodique; contrairement à ce qui arrive en général pour les acides polybasiques.

Tels sont les rapprochements observés sur les phénols à fonction simple. Pour pouvoir les pousser plus loin, il faudrait étudier des corps plus nombreux et plus variés, comme séries isomères ou homologues, et comme carbures générateurs.

V. — Alcoolates.

1. Les alcools ont, comme les acides, la propriété de se combiner avec les bases, et les composés ainsi formés peuvent être assimilés aux sels par leur équation génératrice.

$$C^nH^{2p}O + ROH = C^nH^{2p-1}RO + H^2O.$$

Mais ces composés sont à la limite inférieure des sels des acides faibles : c'est-à-dire que l'eau les décompose presque entièrement, sinon même en totalité, dès que sa dose est un peu considérable. A ce point de vue, ils donnent lieu à une étude thermique comparative fort intéressante. Malheureusement, les chiffres relatifs à l'état solide sont difficiles à obtenir et l'on n'en connaît qu'un petit nombre, tous déterminés par les travaux patients de M. de Forcrand. En voici le Tableau :

2. *Alcoolates.* — État solide de tous les corps réagissant :

Alcools monovalents.

Triméthylcarbinol : $C^4H^{10}O + NaOH$.. $-3,6$

Alcools trivalents.

Glycérine...	$C^3H^8O^3 + KOH$..........	$+12,0$
	$+ NaOH$.........	$+ 8,1$
	$+ 2NaOH$........	$+ 6,2$ ou $+3,1\times2$
	$+ 3NaOH$........	$+ 4,4$ ou $+1,5\times3$

Alcools tétravalents.

Erythrite...	$C^4H^{10}O^4 + KOH$.........	$+10,7$
	$+ NaOH$........	$+ 6,2$
	$+ 2NaOH$.......	$+ 5,7$ ou $+2,9\times2$

Alcools hexavalents.

Mannite : $C^6H^{14}O^6 + NaOH$....... $+ 3,0$

3. Le seul alcool monovalent qui ait pu être étudié au point de vue actuel, c'est-à-dire dans l'état solide, est le triméthylcarbinol, alcool tertiaire, doué d'un caractère propre. Son composé sodique serait formé avec absorption de chaleur; ce qui en montre l'instabilité en présence de l'eau.

4. Parmi les alcools polyvalents, la chaleur dégagée offre une marche analogue : elle est positive pour le premier équivalent de base, avec la glycérine, l'érythrite, la mannite; les valeurs allant en diminuant du premier alcool cité au dernier, avec la soude du moins.

La substitution de la potasse à la soude dégage, comme toujours, de la chaleur (+3,8 et +4,2) pour le premier équivalent. Mais, circonstance remarquable, le deuxième équivalent de soude, en s'unissant au premier composé, absorbe de la chaleur.

Glycol $C^2H^5NaO^2 + NaOH = C^2H^4Na^2O^2 + H^2O$ ...... —4,2
Glycérine $C^3H^7NaO^3 + NaOH$ .... — 1,9
Erythrite $C^4H^9NaO^4 + NaOH$ .... — 0,5

le troisième équivalent, en s'unissant au second, pareillement :

Glycérine : $C^3H^6Na^2O^3 + NaOH$: — 1,8.

Ceci montre bien le caractère spécial des alcoolates à fonction simple, et les écarte nettement des sels proprement dits, et même des phénates. Pour en bien comprendre le caractère, il faut se rappeler que de telles combinaisons endothermiques ne sont pas le fruit immédiat de la réaction des bases sur les alcools ou les premiers alcoolates; mais elles dérivent de composés directs, qui renferment en plus les éléments de l'eau, ou des alcools, combinés simultanément, et que l'on sépare par dissociation calorifique.

5. Ces résultats peuvent être généralisés et étendus à un grand nombre d'alcools; en admettant comme approximation une certaine compensation thermique entre la chaleur de solidification de l'alcool générateur et celle de l'eau produite. Si cette compensation était rigoureuse, on pourrait envisager indifféremment l'une ou l'autre des équations suivantes :

Alcool sol. + ROH sol. = alcoolate R sol. + H^2O sol.
Alcool liq. + ROH sol. = alcoolate R sol. + H^2O liq.

En fait, la comparaison entre ces deux équations est possible pour la glycérine. On a, en effet,

$C^3H^8O^3$ sol. + KOH sol. = $C^3H^7KO^3$ sol. + H^2O sol. : + 12,0
$C^3H^8O^3$ liq. + KOH sol. = $C^3H^7KO^3$ sol. + H^2O sol. : + 14,5
$C^3H^8O^3$ sol. + NaOH sol. = $C^3H^7NaO^3$ sol. + H^2O liq. : + 8,1
$C^3H^8O^3$ liq. + NaOH sol. = $C^3H^7NaO^3$ sol. + H^2O liq. : + 10,6

L'écart de + 2,5 qui existe entre la chaleur de fusion

de la glycérine et celle de l'eau exprime la différence entre les deux procédés de calcul, et il donne quelque idée de l'approximation obtenue en substituant les alcools solides, et l'eau solide, aux mêmes composés liquides, dans le Tableau suivant, dont les données sont empruntées aux expériences de M. de Forcrand.

6. *Alcoolates :* base et composé solides ; eau et alcool liquides.

Alcools monovalents.

$CH^4O + KOH$	$+ 4,3$	
$CH^4O + NaOH$	$+ 1,3$	
$C^2H^6O + KOH$	$+ 0,45$	
$C^2H^6O + NaOH$	$- 1,0$	
C^3H^8O (normal) $+ KOH$ ..	$+ 0,8$	iso. $- 1,5$
C^3H^8O (normal) $+ NaOH$..	$- 0,6$	iso. $- 2,9$
$C^4H^{10}O$ (iso) $+ KOH$	$+ 1,6$	
$C^4H^{10}O$ (iso) $+ NaOH$.....	$- 1,5$	
$C^5H^{12}O$ (ferment) $+ KOH$.	$+ 1,5$	
$C^5H^{12}O$ (ferment) $+ NaOH$.	$- 1,6$	

Alcools polyvalents.

$C^2H^4O^2 + NaOH$	$+ 5,8$
$C^2H^4O^2 + 2NaOH$	$+ 0,3$; c'est-à-dire 2e NaOH : $- 5,5$
$C^3H^8O^3 + KOH$.......	$+ 14,5$
$C^3H^8O^3 + NaOH$	$+ 10,6$
$C^3H^8O^3 + 2NaOH$	$+ 7,5$; c'est-à-dire 2e NaOH : $- 3,1$
$C^3H^8O^3 + 3NaOH$	$+ 4,4$; c'est-à-dire 3e NaOH : $- 3,1$

Le premier composé dégage de la chaleur pour tous les cas, d'après le calcul établi dans ces conditions, avec le premier équivalent de potasse.

Avec la soude, au contraire, la valeur est presque toujours négative; avec un écart entre les deux bases de 3^{Cal} environ pour la plupart des cas. Le deuxième et le troisième équivalent de soude absorberaient, dans tous les cas connus, de la chaleur, en se combinant avec le premier composé.

Je rappellerai encore que ces combinaisons endothermiques ne sont pas des produits immédiats, mais des dérivés, par l'action de la chaleur, de composés renfermant, en plus, les éléments de l'eau ou des alcools.

Un seul cas d'isomérie se présente ici, relativement aux alcools propyliques ; l'alcool iso est celui qui fournirait les sels les moins stables.

VI. — Acides a fonction mixte.

1. Il ne nous resterait plus qu'à examiner l'influence exercée sur la formation thermique des sels par l'accumulation de plusieurs fonctions différentes, telles que les fonctions :

Acides alcools ;

Acides phénols ;

Acides aldéhydes ;

Acides à substitution chlorée, bromée, nitrée, éthérée, amidée, etc.

Chacune de ces fonctions mixtes réclamerait une étude spéciale et approfondie ; mais nous ne possédons encore que fort peu de données thermiques à cet égard.

2. *Acides-alcools.* — Je rappellerai les observations relatives à l'existence des sels à double caractère, que la Thermochimie manifeste dans les solutions concentrées par leur chaleur de formation spéciale (*Essai de Méc. ch.*, t. II, p. 270 et 242).

On a étudié les sels solides normaux pour un acide monobasique et monoalcoolique, l'acide glycolique ;

Pour deux acides bibasiques et monoalcooliques, les acides tartronique et malique ;

Pour un acide bibasique et bialcoolique, l'acide tartrique ;

Pour un acide tribasique et monoalcoolique, l'acide citrique.

Mais pour aucun de ces acides on n'a déterminé la chaleur de formation, dans l'état solide, des sels résultant de la fonction alcoolique. Aussi me suis-je borné à signaler plus haut les nombres qui les concernent, en parlant des acides monobasiques et bibasiques; nombres qui accusent d'ailleurs une certaine prépondérance des acides-alcools; leurs sels normaux, c'est-à-dire dus à la valence acide, l'emportent par leur chaleur de formation sur ceux des acides analogues à fonction simple : précisément comme il arrive pour les sels acides dus à la première saturation des acides polybasiques normaux. Cette comparaison est surtout digne d'intérêt, si on la rapproche des phosphates.

3. *Acides-aldéhydes.* — Un seul acide étudié au point de vue thermochimique pourrait être rattaché à cette fonction, c'est l'acide oxyglycolique. La formation thermique de son sel sodique est supérieure à celle de l'acide normal (acétique) et même à celle de l'acide alcool (glycolique); conformément à ce qui vient d'être dit pour les acides alcools. Mais le sel bisodique n'a pas été étudié.

4. *Acides phénols.* — Le double caractère de ces acides est manifeste par voie humide : soit qu'il s'agisse des sels bibasiques de la série ortho, que l'on ne caractérise nettement qu'en liqueur concentrée; soit qu'il s'agisse des sels bibasiques des séries ortho et méta, qui fournissent des chaleurs de formation notables, même par voie humide (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 6e série, t. VIII, p. 145). Mais, à l'état solide, leur formation thermique n'a pas été étudiée.

5. *Acides substitués.* — J'ai montré plus haut que la substitution à l'hydrogène des éléments négatifs, tels que le chlore et le brome, et celle des groupements analogues, tels que HO et AzO^2, accroît le caractère acide. Je vais signaler quelques autres substitutions.

6. La *substitution éthylée* peut être envisagée de deux

manières, suivant qu'elle porte sur l'hydrogène basique ou sur l'hydrogène des radicaux hydrocarbonés.

1° La substitution dans les radicaux hydrocarbonés ne change pas le degré de la basicité; mais elle tend en général à affaiblir le caractère acide, à mesure qu'on s'élève à un homologue plus compliqué. C'est ce que l'on observe d'après les chaleurs de formation des sels solides, en passant de l'acide acétique à l'acide valérique, par exemple; ou de l'acide oxalique à l'acide pyrotartrique; ou bien encore de l'acide benzoïque à l'acide cuminique.

A cet égard, le radical phényl joue à peu près le même rôle que le radical méthyl, comme le montre la comparaison entre l'acide acétique et l'acide benzoïque.

Enfin, le caractère acide, parmi les isomères, paraît d'autant plus prononcé que l'acide se rapproche davantage des homologues normaux, formés par l'enchaînement régulier des radicaux méthyles (valérate comparé au triméthylacétate, sels bibasiques, etc.).

2° La substitution de l'éthyl à l'hydrogène basique détermine une diminution dans l'énergie de la basicité. Je ne connais qu'un exemple pour lequel on possède des données numériques, l'acide éthylmalonique (malonate acide d'éthyle). La formation de sel de potasse, $C^3H^2(C^2H^5)KO^4$, dégage $+28^{Cal},5 - F$; F étant la chaleur de fusion de cet acide. Or cette valeur est inférieure à celle du malonate acide, $C^3H^4KO^4$ (+28,7); mais elle est supérieure à la chaleur de transformation de ce dernier en sel neutre (+19,5).

7. *La substitution amidée* peut porter sur l'oxygène constitutif de l'acide, ou sur l'hydrogène des radicaux hydrocarbonés : réactions qui se ramènent toutes deux à la substitution de l'ammoniaque AzH^3 aux éléments de l'eau H^2O, c'est-à-dire de AzH^2 à HO; mais suivant deux types différents, qui sont confondus dans la nomenclature parlée, savoir :

1° Acides amidés, dérivés des acides bibasiques et analogues

$$R_1H^2O^4 + AzH^3 = R_1H(AzH^2)O^3 + H^2O.$$

D'après les exemples connus, l'acide résultant manifeste une énergie supérieure à celle des acides monobasiques analogues, mais comparable à celle de l'acide générateur. Telle est la formation de l'oxamate de potasse

$$C^2K(AzH^2)O^3 \text{ dégageant : } + 27,7.$$

2° Acides amidés, dérivés des acides monobasiques. En réalité, on doit les envisager comme dérivés des acides-alcools, par substitution de AzH^3 à H^2O.

Ainsi l'acide oxybenzoïque engendre un acide amidé correspondant :

$$C^7H^6O^3 + AzH^3 - H^2O = C^7H^5(AzH^2)O^2.$$

Mais cette notation revient à remplacer H par AzH^2 dans l'acide benzoïque normal, $C^7H^6O^2$, substitution exprimée par les mots *acide amidobenzoïque*. En réalité, c'est là un langage défectueux, parce qu'il ne rend pas un compte aussi clair de leur constitution, en tant que dérivés alcooliques. Ces corps sont, en effet, des acides à double fonction, des acides alcalis ; la substitution dans la fonction alcoolique engendrant des alcalis.

Dans cet ordre de composés, nous parlerons seulement des sels résultant de la combinaison d'une base avec l'acide amidé, c'est-à-dire des sels qui répondent à la fonction acide ; les sels qui correspondent à la fonction alcaline, c'est-à-dire les combinaisons des acides alcalis avec les acides normaux, n'ayant pas été suffisamment étudiées dans l'état solide, au point de vue thermique.

Nous citerons la formation des sels des acides amidobenzoïques :

Sel Na ortho :	$C^7H^6NaAzO^2$.....		+16,9
» méta	»	.....	+15,8
» para	»	.....	+15,9

La chaleur de formation de ces sels est un peu inférieure à celle du benzoate. Le sel ortho l'emporte sur les deux autres, qui offrent des valeurs voisines (*voir* p. 157, 160, 173, 174, 175).

8. La *substitution azoïque* donne naissance à des acides dérivés de deux molécules associées : par exemple, l'une étant dérivée de l'ammoniaque, l'autre de l'acide azoteux; ou, plus généralement, l'une d'un composé oxygéné de l'azote, l'autre d'un composé hydrogéné de cet élément :

$$\left.\begin{array}{l} C^7H^6O^3 + AzH^3 - H^2O \\ C^7H^6O^3 + AzO^2H - H^2O \end{array}\right\} - H^2O = C^{14}H^{10}Az^2O^4 \left\{\begin{array}{l}\text{acide bibasique} \\ \text{azobenzoïque}\end{array}\right.$$

M. Alexeyeff a observé les formations thermiques suivantes :

Azobenzoate méta...	$C^{14}H^8Na^2Az^2O^4$	: +30,9; ou +15,5 × 2
» para....	»	+36,7; ou +18,4 × 2
Azocuminate........	$C^{20}H^{20}Na^2Az^2O^4$	: +28,0; ou +14,0 × 2
Hydrazocuminate ...	»	+28,5; ou +14,3 × 2

D'après ces chiffres, la substitution azoïque n'influe pas beaucoup sur la chaleur dégagée à l'état solide. Le sel para l'emporte ici sensiblement sur le méta.

9. *Acides divers.* — Voici quelques données mesurées dans la série urique par M. Matignon ([1]) au Mémoire développé auquel il convient de renvoyer le lecteur pour cette série intéressante.

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXVIII, p. 298.

Oxaluréate.	$C^3H^3KAz^2O^4$: +39,0	Acides forts.	
Barbiturate.	+30,4		
Urate......	$C^5H^3KAz^4O^3$: +23,8		sel Na : +17,2
»	$C^5H^3K^2Az^4O^3$: +37,5; ou +18,8 × 2; 2ᵉ KOH : +13,7		

Donnons enfin d'autres déterminations spéciales :

Ethyl acétoacétate.	$C^6H^9NaO^3$: +16,3 — F (¹)	
Lévulate..	$C^5H^7KO^3$: +21,9	sel Na : +19,5
Humates..	$C^{11}H^{15}KO^7$: +27,9	
» ..	$C^{11}H^{13}K^3O^7$: +55,5, ou +18,5 × 3; 2ᵉ et 3ᵉ KOH : +27,6, ou +13,8 × 2	

Tous ces nombres répondent à une fonction acide véritable, distincte des fonctions alcoolique ou phénolique. Mais leur discussion détaillée nous mènerait trop loin, d'autant qu'elle repose sur des cas isolés et dont chacun exigerait une étude approfondie.

FORMATION DES SELS SOLIDES PAR L'UNION DES COMPOSANTS GAZEUX OU LIQUIDES;

PAR M. BERTHELOT.

La formation des sels dans l'état solide à l'aide de composants solides fournit le terme de comparaison le plus rigoureux. Malheureusement l'état solide n'est pas défini thermiquement pour un certain nombre d'acides importants, tels que les hydracides, par exemple. J'ai tâché d'y suppléer en envisageant l'état gazeux pour les sels formés par ces acides : afin de tenir compte, autant que possible, de cette circonstance, je vais établir les calculs de comparaison en admettant que l'eau, produit final nécessaire de la

(¹) F = chaleur de fusion de l'acide.

réaction, prenne également l'état gazeux : ce qui compense approximativement l'état gazeux de l'acide dans le système initial. Ce mode de comparaison, quoique moins rigoureux, peut rendre des services dans la prévision des phénomènes, surtout si l'on observe que, à une température donnée, les différences entre la chaleur de formation des sels solides des différents métaux ainsi calculée sont les mêmes pour l'état solide de tous les corps réagissants.

J'ai cru utile d'envisager aussi les cas où l'un des composants, tels qu'un acide, conserve l'état liquide; en admettant ce même état dans le calcul, soit pour l'acide déplacé, ou bien pour l'eau produite par la réaction; de façon à maintenir par là une certaine équivalence entre les changements d'état.

I. — État gazeux de l'acide.

Soit donc d'abord la réaction normale

$$\text{RH gaz} + \text{MOH solide} = \text{RM solide} + H^2O \text{ gaz}.$$

Je reproduirai ici seulement un certain nombre de valeurs typiques, pour ne pas trop allonger cette étude; ces valeurs étant suffisantes pour en faire apercevoir la signification générale et permettre de les étendre aux composés alcooliques.

État gazeux de l'acide et de l'eau.

	KOH.	NaOH.	$\frac{1}{2}$(BaOH²O).	$\frac{1}{2}$(CaOH²O).	$\frac{1}{2}$(MgOH²O).	$\frac{1}{2}$(ZnOH²O).	$\frac{1}{2}$(CdOH²O).	$\frac{1}{2}$(CuOH²O).	$\frac{1}{2}$(PbOH²O).	$\frac{1}{2}$(HgO+H²O).	$\frac{1}{2}$(Ag²O+H²O).	$\frac{1}{6}$(Al²O³, 3H²O).
HCl.......	+37,4	+31,5	+24,8	+13,5	+ 2,7	+ 8,8	+15,2	+ 8,6	+18,4	+17,4	+27,3	— 8,6
HBr.......	+40,7	+33,1	+25,3	+12,6	+ 0,9	+11,1	+19,9	+12,6	+23.0	+24,7	+35,1	—10,4
HI........	+40,3	+31,1	»	+10,6	— 2,3	+13,1	+21,5	»	+24,7	+32,2	+40,9	—10,0
HF........	+26,1	+17,6	+33,4	+21,2	+16,3	»	»	»	+13,7	»	+ 6,7	»
HCy	+13,8	+ 8,6	+ 2,8	»	»	+ 3,4	+ 3.0	»	»	+12,4	+16,8	»
{ H²S.......	+13,4	+ 7,1	»	»	»	»	»	+ 7,9	»	»	»	»
{ $\frac{1}{2}$H²S......	+ 3,0	— 2,75	— 3,0	— 6,1	—13,5	+ 1,3	+ 5,6	»	+ 1,9	+16,0	+19,6	»
AzO³H	+38,3	+32,0	+27,4	+17,1	»	»	»	»	+16,0	»	+14,0	»
CH²O² (¹)..	+25,9	+22,8	+18,9	+13,0	»	+ 6,2	»	— 5,5	+10,3	»	»	»
C²H⁴O² (¹).	+22,1	+17,6	+15,5	+11,0	»	+ 3,7	»	+ 4,6	+ 6,1	+4,5	+ 8,2	»

(¹) Nombre relatif à la vapeur normale, c'est-à-dire calculée à une température où le gaz ne renferme plus que des particules monomoléculaires.

3. D'après ces nombres, on voit que la substitution entre les trois premiers hydracides gazeux, vis-à-vis des bases alcalines, donne des nombres voisins entre eux et voisins également de l'acide azotique.

Mais le rapprochement cesse vis-à-vis des oxydes métalliques, l'écart thermique entre les hydracides s'accusant de plus en plus, lorsqu'on passe du zinc au cadmium, au plomb, au mercure et à l'argent; et cette circonstance se traduit par le renversement des réactions, ainsi que je l'ai dit ailleurs. L'acide azotique s'écarte également, surtout vis-à-vis de l'oxyde d'argent.

L'acide fluorhydrique fait bande à part. En effet, vis-à-vis des alcalis proprement dits, cet acide gazeux dégage bien moins de chaleur que les trois autres hydracides; la différence étant de 11^{Cal} à 14^{Cal}, et allant jusqu'à 20^{Cal} avec l'oxyde d'argent. Si l'on opère dans des conditions où il ne se forme pas d'hydrate, l'acide fluorhydrique devrait donc être déplacé par les autres hydracides gazeux vis-à-vis de cet ordre de bases, dans les sels neutres.

Mais la formation régulière des fluorhydrates pourra renverser cette relation et donner lieu à des équilibres, car

KF sol. + HF gaz dégage.........	+15,1
NaF sol. + HF gaz dégage.......	+17,1

En tous cas, la relation thermique est renversée vis-à-vis de la chaux, et plus encore de la magnésie; les oxydes de plomb et de baryum forment transition.

Quant à l'acide cyanhydrique gazeux, ses sels fournissent des valeurs décidément inférieures aux quatre hydracides précédents; à l'exception du fluorure d'argent comparé au cyanure.

L'acide sulfhydrique est aussi dominé par les quatre hydracides minéraux monovalents; les sulfures métalliques l'emportent au contraire (sauf celui de zinc?) sur

les cyanures. Mais, en présence des alcalis, il y aura balance entre l'acide cyanhydrique et les sulfhydrates.

Les formiates et acétates, calculés de la même manière, fournissent des valeurs inférieures aux trois premiers hydracides, pour les alcalis proprement dits et pour les oxydes métalliques ; mais elles sont comparables aux fluorures. Pour la chaux (hydratée), l'acide fluorhydrique l'emporte sur tous ; tandis que les acétates et formiates de cette base seraient comparables aux chlorures, bromures et iodures ; du moins, si l'on ne tenait pas compte de la combinaison des derniers sels avec l'eau produite par la réaction.

L'acide formique surpasse l'acide acétique, pour l'état gazeux comme pour l'état solide, ce qui s'explique par les valeurs semblables des chaleurs de fusion et de vaporisation de ces deux acides.

II. — État liquide de l'acide et de l'eau.

1. Fournissons maintenant les données de comparaison pour l'état liquide de l'acide et de l'eau, ce qui s'applique à un certain nombre de corps.

Elles sont analogues aux données relatives à l'état gazeux, et ce rapprochement est d'autant plus autorisé que la chaleur de vaporisation d'une molécule des acides étudiés ne s'écarte pas beaucoup de celle d'une molécule d'eau ; il y a donc compensation approximative.

Commençons par les sels des acides proprement dits ; puis nous dirons quelques mots des alcoolates.

2. *État liquide de l'acide et de l'eau.*

	K OH.	Na OH.	½ Ca OH²O.	½ Sr OH²O.	½ Ba OH²O.	½ Mg OH²O.	½ Zn OH²O.	½ Cd OH²O.	½ Cu OH²O.	½ Pb OH²O.	½ ($HgO+H^2O$).	½ (Ag^2O+H^2O).
HF..........	+29,6	+21,1	+21,1	+27,55	+26,85	+19,75	»	»	»	»	»	+10,2
H Cy........	+18,8	+13,6	»	»	+ 7,8	»	+ 8,85	+ 8,0	»	»	+17,4	+21,8
ClO^3H......	+59,1	+49,9	»	»	+43,2	»	»	»	»	»	»	»
½ SO^4H^2......	+40,4	+31,25	+23,8	+29,3	+32,5	+14,05	+11,9	+15,7	»	»	+10,3	+17,15
SO^4H^2.......	+48,3	+43,2	»	»	»	»	»	»	+10,4	+19,55	»	»
AzO^3H......	+41,8	+35,5	+20,6	+28,7	+30,9	»	»	»	»	+19,0	»	+17,5
PH^3O^4.......	+37,2	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
CH^2O^2.......	+26,9	+23,9	+14,5	+18,0	+20,0	»	+ 7,8	»	+10,6	+11,4	»	»
$C^2H^4O^2$......	+22,9	+18,4	+11,8	+15,9	—16,3	»	+ 4,4	»	+ 5,4	+ 6,9	+ 5,2	+ 9,4
$C^3H^6O^2$......	+23,1	+20,9	»	»	+15,7	»	»	»	»	»	»	»
$C^4H^8O^2$......	»	+20,3	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
$C^5H^{10}O^2$(valérate)......	»	+18,5	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

Les hydracides dérivés du chlore, du brome et de l'iode n'ont pu être compris dans ce Tableau, leur chaleur de vaporisation étant inconnue. La chaleur de vaporisation des gaz maintenus liquéfiés par de grandes pressions n'est pas, d'ailleurs, comparable aux chaleurs de vaporisation ordinaire, déterminées sous la pression normale, et elle ne peut guère être introduite dans des rapprochements de l'ordre de ceux que l'on examine en ce moment. L'état liquide offre cet avantage de s'appliquer à des acides polybasiques non volatils sans décomposition ou dissociation pyrogénée, tels que les acides sulfurique et phosphorique.

3. Ces observations faites, procédons aux comparaisons.

Dans l'ordre des acides monobasiques, l'acide fluorhydrique serait plus faible que l'acide azotique (acide assimilable, en général, à l'acide chlorhydrique dans leurs sels solubles), vis-à-vis des bases alcalines et de l'oxyde d'argent; mais il y aurait à peu près balance thermique vis-à-vis des terres alcalines et de l'oxyde de plomb.

L'acide cyanhydrique, plus faible vis-à-vis des alcalis, l'emporte vis-à-vis de l'oxyde d'argent.

Les acides formique, acétique et les acides homologues plus faibles que l'acide azotique, se rapprochent de l'acide fluorhydrique vis-à-vis des bases alcalines solubles et de l'oxyde d'argent. Ces acides homologues fournissent pour leurs sels des valeurs voisines, l'acide formique étant le plus énergique.

L'acide perchlorique est remarquable par sa grande énergie, qui surpasserait celle de tous les autres. Elle est corrélative de l'énorme dégagement de chaleur développée par l'union de cet acide avec l'eau; mais elle s'effacerait si l'on envisageait, au lieu de cet acide, ses hydrates définis.

L'acide sulfurique donne, dans ses sels bibasiques, des nombres voisins de ceux des azotates, en rapportant les

uns et les autres à un seul équivalent de base. Mais les sulfates monobasiques (sels acides) les surpassent.

Pour l'acide phosphorique, il n'existe de données rigoureuses que pour le phosphate monobasique de potasse (sel biacide), lequel est un peu inférieur à l'azotate, mais avec une valeur qui répond pour ce degré de saturation à un acide fort.

4. Complétons les comparaisons par quelques indications relatives à la formation thermique des alcoolates. Les seuls étudiés avec précision sont des alcoolates alcalins. Nous donnerons seulement les valeurs mesurées pour l'état liquide des alcools et de l'eau. En effet, pour l'état gazeux de ces derniers corps, les nombres sont sensiblement les mêmes que ceux calculés pour l'alcool et l'eau liquide; du moins pour les alcools monoatomiques, la chaleur de vaporisation de ces derniers étant à peu près la même que celle de l'eau.

Voici les chiffres observés :

3. Alcoolates. — Alcool et eau liquides.

	Phénol.	CH^4O.	C^2H^6O.	C^3H^8O normal.	C^3H^8O iso.	$C^4H^{10}O$ iso.	$C^5H^{12}O$ ferment.	Glycol $C^2H^6O^2$.	Glycérine $C^3H^8O^3$.
KOH	+11,4	+4,3	+0,45	+0,8	−1,5	+1,6	+1,5	»	+14,5
NaOH	+ 6,3	+1,3	−1,0	−0,6	−2,9	−1,5	−1,6	1. +5,8 2. +6,35	1. +10,6 2. + 7,5 3. + 4,4

Les phénates, les glycolates, les glycérinates (alcools triatomiques) fournissent seuls des valeurs notables et qui ne sont pas fort au-dessous de celles des cyanures; elles ne différeraient probablement pas beaucoup des sulfures, si le calcul en était possible.

Pour les autres alcoolates, les chaleurs de formation sont très faibles, sinon même négatives; conformément à ce qui a été dit plus haut pour l'état solide. Rappelons d'ailleurs que la solidification de l'eau et de l'alcool doivent se compenser approximativement : ce qui tendrait à assimiler les nombres ci-dessus à la formation des composés solides.

Pour les alcoolates polyatomiques, il y a décroissance thermique, à mesure que la basicité augmente.

FORMATION DES SELS PAR LA COMBINAISON DES ANHYDRIDES;

PAR M. BERTHELOT.

1. Dans les Mémoires précédents, nous avons étudié la formation des sels à partir de leurs générateurs, acides et bases rapportés aux formules typiques; c'est-à-dire les acides et les bases monovalents étant assimilés à une molécule d'eau, H^2O. C'est ce que l'on appelait autrefois les acides hydratés et les bases hydratées : la formation saline se ramène ainsi à une équation de substitution. Mais les sels peuvent aussi être obtenus par voie de combinaison proprement dite, c'est-à-dire par l'addition d'une base anhydre, ou hydratée, avec un acide déshydraté : ce mode de formation répond à la constitution saline, telle qu'elle était envisagée autrefois, et il exprime une réaction plus simple, après tout, que la substitution. Il convient de l'envisager séparément.

2. Soient d'abord les bases et les acides *monovalents*. Les anhydrides ordinaires de ces corps sont représentés par des formules moléculaires qui répondent à des poids doubles des composés normaux :

$$K^2O \text{ dérivent de } 2KOH - H^2O,$$
$$Az^2O^5 \quad \text{»} \quad \text{de } 2AzO^3H - H^2O.$$

Leur action réciproque donnera dès lors naissance à 2 molécules salines,

$$K^2O + Az^2O^5 = 2AzO^3H.$$

c'est-à-dire que la combinaison ne change pas le nombre des molécules, pas plus que dans l'action réciproque des éléments monovalents

$$H^2 + Cl^2 = 2HCl;$$

c'est donc le cas simple et normal de la combinaison chimique.

3. Mais il arrive aussi que certaines bases, telles que l'ammoniaque et les alcalis organiques analogues, se combinent par addition avec les acides normaux

$$AzO^3H + AzH^3 = AzO^3H, AzH^3 \quad \text{ou} \quad AzO^3(Am).$$

Dans ce cas, 2 molécules se réduisent à une seule.

L'union des bases de cet ordre avec les anhydrides produit une famille spéciale de composés, les amides, dont il n'y a pas lieu de s'occuper ici.

4. De même, il existe certains anhydrides, dérivés d'une molécule unique d'acide monobasique, qui s'unissent par addition avec les bases normales, tels que l'oxyde de carbone, en tant qu'anhydride formique

$$KHO + CO = CHKO^2,$$

ainsi que divers anhydrides et lactones ou olides orga-

niques. Deux molécules se réunissent aussi, dans ce cas, en une seule.

5. Envisageons maintenant les acides et les bases polyvalents.

L'anhydride se change en hydrate normal d'une base bivalente, sans que le nombre d'atomes du métal varie dans la molécule

$$CaO + H^2O = CaO, H^2O.$$

Deux molécules composées se réunissent ainsi eu une seule; contrairement à ce qui arrive pour les bases monovalentes.

De même, l'hydrate normal d'un acide bivalent

$$SO^3 + H^2O = SO^4H^2.$$

Dès lors, les anhydrides correspondants pourront être combinés entre eux avec réduction de 2 molécules en une seule.

$$CaO + SO^3 = SO^4Ca.$$

Tel est le cas des sels normaux formés par les anhydrides d'une base bivalente et d'un acide bivalent.

6. Mais lorsqu'un tel acide s'unit avec une base monovalente, il y a lieu de distinguer la formation des sels neutres proprement dits, assimilables aux précédents

$$K^2O + SO^3 = SO^4K^2,$$

et la formation des sels acides, formés par addition à partir de l'hydrate basique, au lieu de l'anhydride

$$KHO + SO^3 = SO^4KH.$$

7. Les acides trivalents se ramènent aux cas précédents; ces acides donnant plusieurs séries de sels, dont les unes, d'ordre impair, répondent par leurs types aux déri-

vés monovalents, et les autres aux dérivés bivalents. Il est trop facile d'en développer les types pour y insister ici.

8. Ces notions préliminaires étant acquises, nous allons présenter le Tableau des résultats numériques observés dans la formation des sels par les anhydrides : d'abord en rapportant les résultats à l'état solide; puis en envisageant l'état gazeux ou liquide des corps composants, le sel étant toujours pris dans l'état solide. Nous indiquerons seulement les relations générales.

I. — Comparaison des acides anhydres les uns aux autres dans l'état solide.

9. *Acides monobasiques.* — Commençons par les acides monobasiques. Nous donnerons les nombres relatifs à la potasse, à la soude et à la baryte, parce que les déterminations comparatives n'ont été exécutées dans un certain nombre de cas que pour une seule de ces trois bases.

En toute rigueur, il n'existe de mesures que deux acides strictement comparables :

Acide azotique.

	Cal
$Az^2O^5 + K^2O$:	+ 128,9
» $+ Na^2O$:	+ 109,6
» $+ BaO$:	+ 80,5

Acide iodique.

$I^2O^5 + K^2O$: + 106,0
$I^2O^5 + BaO$: + 69,8

La prépondérance de l'acide azotique anhydre se traduit nettement.

On peut rapprocher des chiffres précédents la chaleur de formation des acétates et des propionates, en retranchant des chiffres observés la chaleur de solidification inconnue,

F, des anhydrides, lesquels n'ont été obtenus qu'à l'état liquide. C'est une valeur qui d'ailleurs ne saurait guère surpasser 3 à 4^{Cal}, d'après les analogies. On obtient ainsi :

Acide acétique.

$C^4H^6O^3$ (liq.) + K^2O : + 100,9 − F
» + Na^2O : + 87,3 − F
» + BaO : + 63,6 − F

Acide propionique.

$C^6H^{10}O^3$ (liq.) + K^2O : + 99,3 − F'
» + Na^2O : + 88,3 − F'
» + BaO : + 60,3 − F'

Ces valeurs sont inférieures à celle de l'acide azotique, mais plus voisines de l'acide iodique, quoique sensiblement moindres. Elles sont presque identiques pour les acides acétique et propionique, comme on pouvait s'y attendre.

10. *Acides bibasiques.* — Nous possédons des données complètes pour cinq acides :

Acide sulfurique.

Sel neutre.	Sel acide.	
$SO^3 + K^2O$: + 142,4	$SO^3 + KOH$: + 63,7 ou	$2SO^3 + K^2O + H^2O$ sol. = $2SO^4KH$: + 168,1 ou + 84,0 × 2
$+ Na^2O$: + 123,5	$+ NaOH$: + 51,9	$2SO^3 + Na^2O + H^2O$ sol. = $2SO^4NaH$: + 138,0 + 69,0 × 2
$+ BaO$: + 102,2		

Acide chromique.

$CrO^3 + K^2O$: + 99,6
$+ Na^2O$: + 79,4

Acide borique (acide à fonction complexe).

$B^4O^6 + Na^2O$: + 112,2

Acide succinique.

Sel neutre.	Sel acide.	
$C^4H^4O^3 + K^2O$: + 96.5	$C^4H^4O^3 + KOH$: + 34,8 ou	$2C^4H^4O^3 + K^2O + H^2O$ sol. = $2C^4H^5KO^4$: + 110,3 ou + 55,1 × 2
$+ Na^2O$: + 82,3	$+ NaOH$: + 29,5	$2C^4H^4O^3 + Na^2O + H^2O$ sol. = $2C^4H^5NaO^4$: + 93,2 ou + 46,6 × 2

Acide phtalique.

$C^8H^4O^3 + Na^2O$: + 88,4.

On remarquera que l'acide sulfurique surpasse tous les autres; l'acide borique anhydre vient immédiatement après. Les acides chromique, succinique, phtalique donnent des valeurs voisines.

Quant aux sels acides, leur chaleur de formation peut être calculée depuis les hydrates alcalins, ou depuis les anhydrides et l'eau solide. Ce dernier mode est le seul qui soit susceptible de fournir des résultats comparatifs; attendu que dans le premier calcul, on retranche la chaleur d'hydratation des bases. On voit alors que la formation du sel acide l'emporte dans tous les cas sur celle du sel neutre, rapportée au poids moléculaire de l'acide.

Si l'on compare les données relatives aux acides monobasiques et bibasiques, pour un même nombre d'équivalents de base, on voit que l'acide sulfurique surpasse notablement l'acide azotique; tandis que les anhydrides succinique et phtalique sont comparables aux anhydrides acétique et propionique.

11. *Acides tribasiques.* — Il n'existe qu'un seul acide tribasique, pour lequel on possède quelques données relatives à l'état anhydre, l'acide phosphorique; encore est-ce un acide anormal, à fonction multiple, non comparable aux vrais acides tribasiques de la Chimie organique (acides tricarballylique et acontique, etc.).

Voici le chiffre relatif au sel tribasique de soude :

$$P^2O^5 + 3Na^2O = 2PO^4Na^3 \ldots \quad +236,9; \text{ ou } +79,0 \times 3.$$

Cette valeur, rapportée à 1 molécule de base, est inférieure à celles des acides azotique et sulfurique, et même acétique et succinique, quoiqu'elle se rapproche de la dernière. Mais il conviendrait de distinguer entre les trois basicités de l'acide phosphorique, basicités prises ici en bloc, tandis qu'en réalité elles sont fort inégales entre elles, ainsi qu'il a été dit plus haut. On pourra s'en faire

quelque idée par les valeurs suivantes, relatives à des sels monobasiques et bibasiques, dont la formule a été doublée pour la rapporter à une molécule d'anhydride :

$P^2O^5 + K^2O \quad + 2H^2O\,sol. = 2PO^4KH^2 \ldots \quad +229,0,$
$P^2O^5 + 2Na^2O + H^2O\,sol. = 2PO^4Na^2H \ldots \quad +192,2;$ ou $+96,1 \times 2.$

Sous cette forme, on voit aussitôt la grande inégalité qui existe entre les trois basicités de l'acide phosphorique. La première calculée par les sels monopotassiques, surpasse la valeur de celle des acides azotique et sulfurique, ce qui s'explique parce qu'elle comprend en plus la fixation de deux molécules d'eau, $2H^2O$, sur le composé,

$$P^2O^6K^2 \text{ (ou } 2PO^3K),$$

qui est lui-même un véritable anhydride. On ne saurait douter qu'il en fût de même pour les sels sodiques, sur lesquels nous ne possédons malheureusement pas de donnée thermique.

Le second chiffre de basicité de l'acide phosphorique, calculé pour les sels bisodiques, est, au contraire, inférieur à la valeur relative aux sels neutres des acides sulfurique et azotique; tandis qu'il l'emporte sur les chiffres relatifs aux sels neutres des acides organiques, acétique, succinique, phtalique. Toutefois ce dernier écart est bien moindre. Il est d'ailleurs bien plus marqué si l'on prend, comme terme de comparaison, les sels acides des acides bibasiques (sulfates acides, succinates acides, etc.).

Dans le cas des phosphates, on doit remarquer que les valeurs calculées pourraient être envisagées comme comprenant la chaleur d'hydratation du pyrophosphate

$$P^2O^7Na^2 + H^2O = 2PO^4Na^2H;$$

mais les données expérimentales du calcul nous manquent.

Enfin, la décroissance thermique s'accuse encore davan-

tage, lors de la fixation de la troisième molécule de base, comme le montrent les chiffres ci-dessous :

$P^2O^5 + 2Na^2O + H^2O$ solide.....	$+192,2$;	ou $+96,1 \times 2$
$P^2O^5 + 3Na^2O$..................	$+236,9$;	ou $+79,0 \times 3$
Écart...	$+ 44,7$	

II. — Anhydrides gazeux.

1. Pour compléter ces résultats, il est utile de donner quelques chiffres relatifs aux anhydrides gazeux, en les complétant par une valeur inconnue, $F + W$, qui représente la chaleur dégagée par leur liquéfaction et leur solidification. Tels sont les anhydrides azoteux, sulfureux et carbonique. Les seuls anhydrides pour lesquels cette valeur ait été mesurée sont l'anhydride azotique, pour lequel $F+W=+12,1$; et l'anhydride sulfurique : $+11^{Cal},8$. C'est donc la valeur moyenne $+12,0$ qu'il conviendrait, jusqu'à nouvel ordre et comme première donnée analogique, de retrancher des valeurs suivantes, pour les acides de cet ordre supposés solides.

2. Sous la réserve de cette soustraction, nous allons comprendre, dans un même Tableau, les acides azoteux, sulfureux et carbonique, en y joignant comme termes de comparaison les nombres calculés pour les anhydrides azotique et sulfurique, gazeux :

Bases.	Acides anhydres					
	azotique Az^2O^5.	azoteux Az^2O^3.	acétique $C^4H^6O^3$.	sulfurique SO^3.	sulfureux SO^2.	carbonique CO^2.
K^2O	+141,0	»	+107,6	+154,2	+105,1	+86,3
KOH				+ 75,5	»	+34,4
Na^2O	+121,7	»	+ 94,0	+135,3	+ 92,8	+75,6
NaOH				+ 53,7	»	+30,0
BaO	+ 92,6	+67,6	+ 70,3	+114,0	»	+55,3

On remarquera ici la prépondérance de l'acide sulfurique, le rapprochement des acides acétique et sulfureux, et la faiblesse relative de l'acide carbonique.

3. L'intervalle entre les sels acides et le sel neutre est bien plus considérable pour l'acide sulfurique (+78,7 pour K; +81,6 pour Na) que pour l'acide carbonique (+51,9 pour K; +45,6 pour Na). La valeur thermique qui répond à cet intervalle est indépendante de l'état gazeux ou solide de l'anhydride.

Enfin l'on a

$2SO^3$ gaz + K^2O + H^2O sol.......	+191,7; ou +95,8 × 2
$2SO^3$ gaz + Na^2O + H^2O sol.......	+161,6; ou +80,9 × 2
$2CO^2$ gaz + K^2O + H^2O sol.......	+109,5; ou +54,7 × 2
$2CO^2$ gaz + Na^2O + H^2O sol.......	+ 94,2; ou +47,1 × 2

Ces chiffres montrent, sous une nouvelle forme, la prépondérance de l'acide sulfurique. En outre, ils attestent la dépense d'énergie plus grande qui répond à la formation de sels acides, sur la formation des sels neutres rapportés au même poids de base, tel que K^2O ou Na^2O.

En effet, pour résumer les valeurs relatives aux sels acides, sulfate, succinate, carbonate :

SO^3 sol. comb. avec	SO^4Na^2	+ H^2O sol.	dégage :	Cal +14,5	SO^3 gaz. : +26,3
$C^4H^4O^3$ sol. »	$C^4H^4Na^2O^4$	+ H^2O sol.	»	: +10,9	
CO^2 sol. »	CO^3Na^2	+ H^2O sol.	»	: (+7?)	CO^2 gaz. : +18,6

Ces valeurs expliquent la tendance si prononcée à la formation des sels acides.

4. *Sels pyrogénés.* — Il convient de les compléter par la chaleur de formation des sels anhydres pyrogénés, sels différant des sels acides par l'élimination de l'eau. Les données sont ici peu nombreuses.

Pyrosulfate.

SO^3 sol. + SO^4K^2 + 26,1 SO^3 gaz. + 37,9

Pyrosulfite.

SO^2 sol.	$+ SO^3K^2$ (+ 16?)	SO^2 gaz. + 27,7
SO^2 sol.	$+ SO^3Na^2$ (+ 5?)	SO^2 gaz. + 16,7

Bichromate.

CrO^3 sol.	$+ CrO^4K^2$	+ 15,0
CrO^3 sol.	$+ CrO^4Am^2$	+ 10,3

5. La comparaison entre les sels formés par les divers anhydrides a été établie ici au point de vue des acides seulement. Il conviendrait de faire une comparaison analogue pour les diverses bases. Les Tableaux complets ayant été donnés ailleurs, il suffira de relever ici les rapprochements suivants, dans lesquels les différences entre les nombres relatifs à deux oxydes différents unis à un même acide sont indépendantes de l'état physique de cet acide.

	Az^2O^5 sol.	SO^3 sol.	$C^4H^4O^4$ liq.	CO^2 gaz.
K^2O.....	+128,9	+142,4	+100,9	+86,3
Na^2O. ..	+109,6	+123,5	+ 87,3	+75,6
BaO.....	+ 80,5	+102,2	+ 63,6	+55,3
SrO.....	+ 77,8	+ 95,2	»	+53,7
CaO.....	+ 59,6	+ 82,1	»	+44,7
MgO....	»	+ 53,8	»	+29,2
ZnO.....	»	+ 41,1	»	+16,4
PbO.....	+ 43,7	+ 59,2	»	+21,6
Ag^2O....	+ 39,5	+ 56,4	»	+19,2

D'après ces nombres, les différences thermiques entre les sels d'un même acide sont peu différentes pour les acides forts, tels que les acides azotique et sulfurique, avec des écarts sensibles cependant. Entre les termes extrêmes (K^2O et Ag^2O), cet écart est +89,4 pour Az^2O^5 et +86,0 pour SO^3. Mais avec l'acide carbonique, acide plus faible, les écarts sont moindres, se réduisant à + 67,1 pour les mêmes oxydes.

Il convient d'ailleurs de se reporter ici aux détails donnés

plus haut pour l'union des acides normaux et des bases normales, rapportés à l'état solide.

III. — Sur la formation des sels ammoniacaux.

1. Les sels ammoniacaux offrent ce caractère exceptionnel d'être constitués par l'addition de leurs composants, tant hydracides qu'acides normaux. Mais nous ne saurions en rapporter la formation à un même état de tous les corps réagissants, ces sels n'offrant à l'état gazeux qu'une existence douteuse ou dissociée, et la chaleur de solidification du gaz ammoniac étant inconnue. Leur formation ne donnera lieu dès lors qu'à des comparaisons imparfaites, que je crois cependant utile de résumer.

2. *Composants gazeux, composé solide.* — Les trois hydracides du chlore, du brome, de l'iode fournissent des valeurs voisines : +42,6; +45,6; +44,4.

L'acide fluorhydrique est plus faible : +37,7;

Les acides cyanhydrique (+20,6) et sulfhydrique (+15,0), le sont plus encore; bien entendu en faisant toujours le calcul pour des volumes égaux.

L'acide azotique gazeux (+42,0) donne presque la même valeur que l'acide chlorhydrique; les acides formique et acétique (+34,2 et +30,8, ces chiffres étant calculés pour les acides ramenés à leur densité gazeuse normale) sont fort inférieurs.

3. Si l'on compare avec l'ammoniaque les alcalis analogues, les éthylamines gazeuses donnent des nombres voisins avec l'acide chlorhydrique gazeux, quoique un peu plus forts, en formant des sels solides :

Mono : +45,7; di : +47,0; tri : +45,4.

La triméthylamine......	+39,8
L'amylamine...........	+46,3
La benzylamine........	+45 environ
La pipéridine..........	+46 ou 47 environ.

Mais l'aniline, où la substitution de l'hydrogène a lieu par le groupe phényl, au lieu du groupe méthyl ou congénère, fournit des valeurs notablement plus faibles, soit avec HCl gaz, le chlorhydrate étant solide : +35,9, et avec AzO^3H : +36,9. La toluidine fournirait des valeurs du même ordre; car cette base solide, en s'unissant avec l'acide chlorhydrique gazeux pour former un sel solide, dégage : +23,6; valeur que les chaleurs de fusion et de volatilisation de la toluidine ramenée à l'état gazeux accroîtraient d'environ 12 unités.

La faiblesse relative de ces bases paraît répondre au caractère électronégatif du phényl, attesté par la comparaison des composés alcalins des phénols, avec ceux des alcools ordinaires.

3. *Composants liquides, composé solide.*— On citera :

Fluorhydrate : HF + AzH^3.	+26,1
Cyanhydrate : HCy + AzH^3.	+10,9
Sulfate : SO^4H^2 + AzH^3 ...	+35,5
» » + $2AzH^3$..	+58,3; ou + 29,1×2
Azotate : AzO^3H..........	+30,4
Formiate : CH^2O^2.........	+19,0
Acétate : $C^2H^4O^2$.........	+16,4

Ces valeurs donnent une idée de la force relative des acides et de la stabilité des composés.

On remarquera que le sulfate acide l'emporte sur le sulfate neutre, pour une même proportion d'ammoniaque.

4. *Acide solide, ammoniaque gaz, composé solide.*

Azotate AzO^3H + AzH^3 ...	+34,2
Sulfate SO^4H^2 + AzH^3	+39,0
» » + $2AzH^3$ ...	+67,0 ou + 33,5×2
Formiate CH^2O^2..........	+20,9
Acétate $C^2H^4O^2$...........	+18,3
Benzoate $C^7H^6O^2$..........	+17,3
Picrate $C^6H^3(AzO^2)^3O$....	+22,9
Glycolate $C^2H^4O^3$.........	+21,5

Oxalate $C^2H^2O^4 + 2AzH^3$.	+48,7	ou + 24,3×2
Malonate $C^3H^4O^4 + AzH^3$..	+22,3	
» » $+2AzH^3$.	+40,5	
Succinate $C^4H^6O^4 + AzH^3$.	+19,6	
» » $+2AzH^3$.	+37,4	

5. En général, la chaleur de formation des sels ammoniacaux, calculée d'après les règles suivies dans cet alinéa, diffère peu de celle des sels sodiques, calculée pour l'état solide : elle lui est souvent inférieure de 4^{Cal} environ par équivalent de Na (ou de AzH^3). Les valeurs sont presque les mêmes pour la plupart des acides organiques.

6. Voici les données observées avec les alcalis analogues à l'ammoniaque, envisagés à l'état gazeux, le sel étant solide.

Aniline C^6H^7Az et AzO^3H	+29,1
» » $\frac{1}{2}SO^4H^2$	+28,9
» » $C^7H^6O^2$	+ 2,7

Le sulfate et l'azotate fournissaient des valeurs très voisines entre elles, comme avec l'ammoniaque. Elles sont notablement inférieures à celles de l'ammoniaque, conformément à ce qui a été dit plus haut, même avec les acides les plus énergiques, tels que les acides azotique et sulfurique; l'écart s'accuse davantage pour un acide plus faible, tel que l'acide benzoïque.

7. *Base solide.* — Pour compléter ces données, il conviendrait d'envisager la formation des sels d'alcalis organiques depuis l'état solide de la base. Voici les données connues :

Toluidine	C^7H^9Az sol. + HCl gaz = sel crist.	: +23,6	
Phénylhydrazine	$C^6H^8Az^2$ sol. + HCl gaz = sel crist.	: +29,5	
Benzidine	$C^{12}H^{12}Az^2$ sol. + HCl gaz	: +27,0	Différ. +21,9
	» + 2HCl gaz	: +48,2 ou +24,4 × 2	

La toluidine donne des valeurs inférieures aux autres bases. Mais la constitution des trois alcalis envisagés ici est trop différente et l'état de dissociation de leurs sels dissous trop prononcé pour permettre une comparaison suivie. Il faudrait en multiplier les termes, si l'on voulait arriver à quelque conclusion autorisée. On remarquera seulement la formation des deux chlorhydrates de benzidine, le premier dégageant plus de chaleur que le second, pour une même proportion d'acide chlorhydrique. Par suite, la seconde addition de cet acide dégage moins de chaleur que la première, conformément à ce qui arrive pour l'addition successive de deux équivalents d'oxyde avec un acide bibasique.

L'urée, qui est un amide plutôt qu'une base, ou, si l'on aime mieux, une base extrêmement faible et fournissant des sels que l'eau dissocie à peu près complètement, est le seul corps pour lequel nous possédions (d'après M. Matignon) quelques termes de comparaison complets, relatifs à l'état solide de tous les corps réagissants.

			Cal		
Azotate	CH^4Az^2O	$+ AzO^3H$	: +13,8	$CH^4Az^2S + AzO^3H$	: +9,8
Acétate	»	$+ C^2H^4O^2$	: + 1,7		
Oxalate	»	$+ \frac{1}{2} C^2H^2O^4$	: + 4,3		
Glycolate	»	$+ C^2H^4O^3$	: + 2,3		
Amidoacétate	»	$+ C^2H^2AzO^2$	: + 0,8		
Malonate acide	»	$+ C^3H^4O^4$	: + 2,6		

On a encore :

Guanidine	$CH^5Az^3 + AzO^3H$	: +32,1

Ces valeurs sont d'accord avec l'ordre thermique des divers acides et le dernier résultat concorde avec l'énergie alcaline bien connue de la guanidine.

MESURES OPTIQUES D'ÉTALONS D'ÉPAISSEUR;

PAR M. J. MACÉ DE LÉPINAY.

Les recherches qui font l'objet de ce travail ont moins pour but l'étude particulière de quelques étalons que l'établissement et le perfectionnement d'une méthode optique qui permet de déterminer les épaisseurs, à quelques centièmes de micron près, aux divers points d'une lame réfringente à faces parallèles. J'ai pu, dans les conditions réalisées, étudier directement des lames de $0^m,02$ d'épaisseur, mais j'ai pu vérifier que, moyennant quelques modifications, en employant surtout un réseau à plus grand rayon de courbure, il était facile d'aller beaucoup plus loin. Cette méthode a le double avantage de permettre d'obtenir des *étalons permanents* et d'être réalisable, sans difficulté, dans tous les laboratoires. De pareils étalons sont, ce me semble, indispensables ou, du moins, peuvent rendre de grands services pour la détermination, en valeur absolue, du pas d'une vis micrométrique ([1]) et pour les mesures absolues d'épaisseur ([2]).

Les étalons étudiés sont en quartz, parallèles à l'axe, tous tirés du même bloc, en même temps qu'un prisme destiné à en connaître l'indice. Ils ont été taillés par M. Werlein. Leurs épaisseurs sont de 2^{mm}, 4^{mm}, 6^{mm}, 8^{mm}, 10^{mm} et 20^{mm} environ, chacun d'eux étant en double. L'une de ces séries appartient au Bureau international des Poids et Mesures, qui a bien voulu me charger de son

---

([1]) PELLAT, *Journal de Phys.*, 2ᵉ série, t. X, p. 389; 1891.

([2]) En vue, en particulier, des mesures de dilatation par la méthode de M. Fizeau. *Voir* MACÉ DE LÉPINAY, *Mesures au Sphéromètre* (*Journal de Phys.*, 2ᵉ série, t. VII, p. 53; 1888).

étude, l'autre à la Faculté des Sciences de Marseille. Par leur superposition deux à deux ou même trois à trois (en tenant compte, par l'observation des colorations des lames minces, des couches d'air interposées), ils permettent de réaliser toutes les épaisseurs, de 2^{mm} en 2^{mm} jusqu'à $0^{m},05$.

La méthode optique employée repose sur l'observation des franges de Talbot. Elle est identique, en principe, à celle que j'ai décrite, il y a quelques années ([1]), mais l'amélioration des appareils m'a permis d'accroître notablement le degré de précision et de mesurer directement des épaisseurs dix fois plus grandes.

Sur le trajet du faisceau lumineux issu de la fente d'un appareil spectroscopique quelconque, introduisons une lame réfringente à faces parallèles, de telle sorte qu'elle soit traversée normalement par la moitié du faisceau; soient e_t et N_t son épaisseur et son indice absolu à la température de l'expérience. Le spectre obtenu est sillonné de franges noires qui sont (à quelques particularités près étudiées par Airy et par M. Mascart, mais qui n'en modifient pas les positions) dues à l'interférence des deux mouvements vibratoires qui ont traversé des épaisseurs égales : de la substance étudiée pour l'un; d'air, d'indice $\nu_{t,H}$ pour l'autre, et qui présentent, en se croisant dans le plan focal de la loupe d'observation, une différence de marche

$$\Delta = (N_t - \nu_{t,H})\, e_t.$$

Si nous posons

$$\Delta = p\,\frac{\Lambda}{2},$$

Λ étant la longueur d'onde dans le vide, p peut être consi-

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. X; 1887, et *Journal de Phys.*, 2e série, t. V, p. 405.

dérée comme une fonction continue de la longueur d'onde, fonction dont les valeurs entières impaires correspondent aux milieux des franges noires obtenues.

La relation

$$p\,\frac{\Lambda}{2} = (N_t - \nu_{t,H})e_t$$

nous permettra de calculer e_t et, par suite, e_0, si nous connaissons les valeurs des divers termes qui entrent dans cette formule. Les seuls dont j'aurai à m'occuper spécialement ici sont p et N_t; les autres : indice de l'air en fonction de la température t et de la pression H, variation de l'indice du quartz en fonction de la température, dilatation du quartz, sont connus avec toute l'exactitude nécessaire, grâce aux recherches de MM. Mascart, René Benoît et Dufet. Ce sont :

$$\nu_{t,H} = 1 + 0,0002923\,\frac{H}{76}\cdot\frac{1}{1+0,00367\,t} \text{ (1)},$$

$$N_0 - N_t = 6,22\times 10^{-6}t + 4,25\times 10^{-9}t^2 \text{ (2)},$$

$$e_t = e_0(1 + 1,3185\times 10^{-5}t + 1,240\times 10^{-8}t^2) \text{ (3)}.$$

Quant à la longueur d'onde de la radiation utilisée, à savoir celle qui occupe le milieu de l'intervalle des raies D dans un spectre normal, j'ai adopté le nombre qui résulte à la fois des mesures relatives de M. Rowland [4] et de la détermination, par M. Michelson [5], du mètre en fonction des longueurs d'onde de trois des raies de cadmium. Ces données sont les suivantes :

1° Raies du cadmium; longueurs d'onde dans l'air à 15°, pression 76^{cm} :

---

(1) R. BENOIT, *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. VI, p. 103; 1888.

(2) DUFET, *Journal de Phys.*, 2e série, t. III, p. 251; 1884.

(3) R. BENOIT, même Mémoire, p. 190.

(4) *Ph. Mag.*, juillet 1893.

(5) *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. XI, p. 85; 1894.

Raies.	
Rouge λ_R..........	0$^{\mu}$,6438472
Verte λ_V..........	0,5085824
Bleue λ_B..........	0,4799911

2° Rapports des longueurs d'onde des raies du sodium à celles du cadmium :

Raies.	D_1.	D_2.
Rouge..........	0,9157396	0,9148120
Verte..........	1,1592908	1,1581166
Bleue..........	1,2283406	1,2270965

On en déduit, pour chacune des raies D, les trois valeurs suivantes des longueurs d'onde (air à 15°, pression 76^{cm}) :

Raies.	D_1.	D_2.
Rouge..........	0$^{\mu}$,5895964	0$^{\mu}$,5889991
Verte..........	0,5895950	0,5889977
Bleue..........	0,5895926	0,5889954

En présence des divergences sensibles présentées par ces nombres, dues vraisemblablement à ce que les longueurs d'onde des raies du cadmium données par M. Rowland résultent chacune d'une seule observation, il m'a paru rationnel d'admettre les moyennes des résultats déduits des raies rouge et verte du cadmium, plus intenses que la raie bleue et, par suite, plus faciles à mesurer (¹). Elles ont l'avantage, en outre, de comprendre les raies du so-

(¹) Il eût été plus simple, ainsi que je me propose de le faire dans d'autres recherches, d'utiliser, comme radiation, celle de la raie verte du cadmium; mais les expériences étaient trop avancées à l'époque où M. Michelson a publié son Mémoire *Sur la visibilité des franges d'interférence et la constitution des diverses sources lumineuses*, pour en pouvoir mettre à profit les indications.

dium. Les longueurs d'onde qui seront admises dans ce travail sont donc (air à 15°, pression 76^{cm}) :

$$\lambda_{D_1} = 0^{\mu},5895957, \qquad \lambda_{D_2} = 5889984.$$

$$\text{Moyenne : } \lambda_D = 0^{\mu},5892970.$$

d'où

$$\Lambda = 0^{\mu},5894603.$$

Si, à ces données, nous joignons la valeur de N_0, qui résulte des recherches dont le détail sera donné plus loin, à savoir :

$$N_0 = 1,5447752,$$

nous nous trouvons à même de dresser le Tableau suivant des valeurs de la fonction

$$P = 2\,\frac{N_t - \nu_{t,H}}{\Lambda}\cdot\frac{e_t}{e_0}:$$

	H		
t.	75^{cm}.	76^{cm}.	77^{cm}.
5°	18474,417	18474,291	18474,162
15	18475,096	18474,970	18474,848
25	18475,766	18475,647	18475,525

Au voisinage de la température 15° et de la pression 76^{cm}, on peut écrire

$$P = 18474,969 - 0,124\,(H - 76) + 0,0678\,(t - 15),$$

formule qui donne des résultats à $\frac{1}{3000000}$ près. L'épaisseur, à 0°, d'une lame est alors donnée par

$$e_0 = \frac{p}{P}.$$

Pour apprécier le degré d'exactitude que la méthode

employée a permis d'atteindre, je ferai remarquer tout d'abord qu'elle a, en réalité, pour but de déterminer l'épaisseur $\frac{e}{\Lambda}$ d'une lame en fonction de la longueur d'onde d'une certaine radiation. Or, on a

$$\frac{d\left(\frac{e}{\Lambda}\right)}{\frac{e}{\Lambda}} = \frac{dp}{p} - \frac{dN}{N - v}.$$

Si, dans cette formule, on remplace dp et $-dN$ par les valeurs absolues des erreurs que l'on peut commettre sur p et sur N, on obtient l'erreur relative que l'on peut commettre sur $\frac{e}{\Lambda}$. Des deux termes qui figurent dans le second membre de cette équation, qui correspondent à deux séries entièrement distinctes de mesures, le deuxième, ainsi qu'on le verra, peut être estimé à $\frac{1}{540000}$, ce qui correspond à une erreur de $0^{\mu},018$ pour une lame de $0^{m},01$.

La valeur de p est, d'autre part, déduite de mesures micrométriques destinées à déterminer la position, dans un spectre normal, de la radiation utilisée par rapport aux franges de Talbot qui l'avoisinent. Comme la valeur de p croît de deux unités lorsqu'on passe d'une frange noire à la suivante en allant du rouge au bleu, on voit que, pour réduire le plus possible, avec un *oculaire micrométrique* donné, la valeur de l'erreur à craindre dp, il faut, avant tout, se préoccuper d'opérer avec un spectre suffisamment étalé, d'autant plus étalé que les franges tendent à être plus rapprochées, c'est-à-dire que la lame est plus épaisse. A ce point de vue, il est inutile d'accroître outre mesure la dispersion, car les franges, apparaissant d'autant plus larges et plus estompées qu'elles sont plus écartées, sont, par cela même, plus difficiles à pointer; mais il est une limite inférieure qui dépend, en particulier, de la stabilité de l'oculaire micrométrique,

au-dessous de laquelle il importe de ne pas descendre. Je me suis bien trouvé, pour les lames de 2^{mm}, 4^{mm} et 6^{mm}, d'employer le premier spectre d'un réseau de Rowland de 2^{m} de rayon de courbure, le deuxième spectre de même réseau pour les autres.

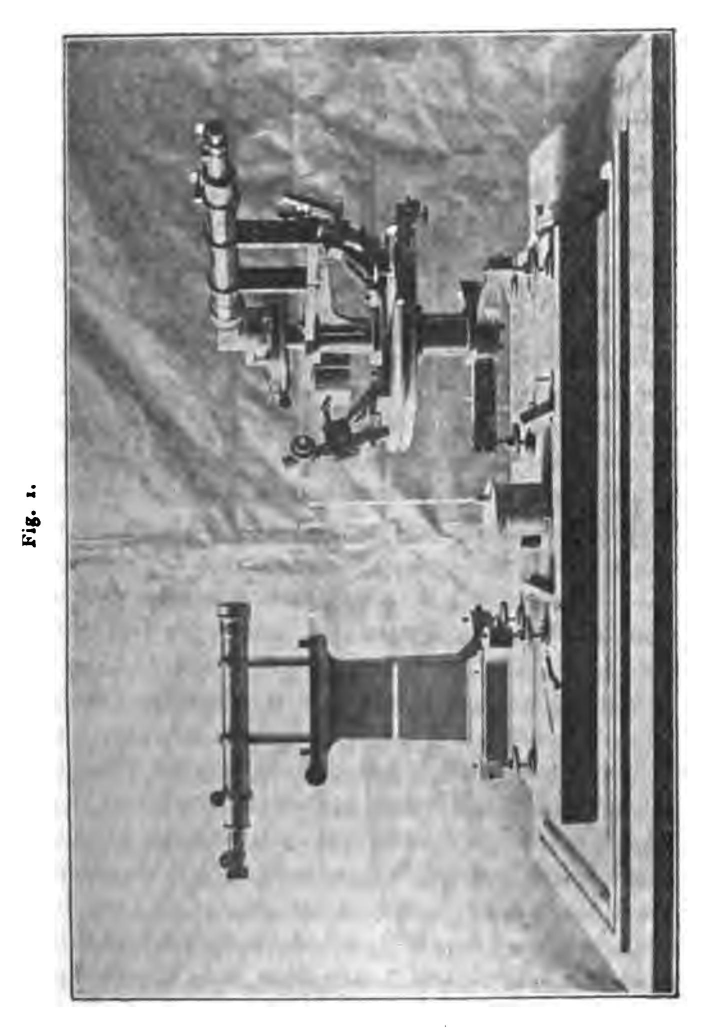
Dans ces conditions, l'erreur pouvant provenir des pointés, soit des franges, soit des raies, est sensiblement indépendante de l'épaisseur. A en juger dès lors par la concordance des mesures relatives aux lames les plus minces elle n'atteindrait pas, dans chaque expérience, $0^{\mu},02$, et son influence sur la moyenne de quatre mesures serait entièrement négligeable. Si la concordance est moindre pour les lames plus épaisses, cela tient à une autre cause d'erreur, proportionnelle à l'épaisseur, dont il sera parlé plus loin.

MESURE DE L'INDICE.

De la discussion qui précède résulte la nécessité de mesurer l'indice de la substance des lames avec la plus grande précision possible. C'est l'indice ordinaire d'un prisme de quartz à arêtes parallèles à l'axe, tiré du même bloc que les lames (hauteur 28^{mm}, côté de la base 29^{mm}).

L'appareil goniométrique employé a été construit par MM. Brünner (*fig.* 1). Le cercle gradué, répétiteur, de 32^{cm} de diamètre est divisé en $\frac{1}{12}$ de degré. Un premier microscope, à faible grossissement, permet de lire la position de la lunette à $5'$ près. Deux autres microscopes beaucoup plus puissants, munis d'oculaires micrométriques, situés à $180°$ l'un de l'autre et à $90°$ de la lunette, permettent de mesurer les subdivisions de cet intervalle. Les tambours des micromètres sont divisés en 60 parties, chacune d'elles correspondant à $2''$. On en estimait le $\frac{1}{10}$, de sorte que les lectures étaient faites à $0'',2$ près. Le champ de chaque microscope correspon-

dant à un peu plus que l'intervalle de quatre divisions du limbe, il a été possible, chaque fois et pour chaque


Fig. 1.

microscope, d'effectuer quatre lectures correspondant aux quatre traits visibles simultanément; on en prenait la moyenne. Cette dernière précaution était d'au-

tant plus nécessaire que le tracé des divisions présente une erreur systématique, les distances de deux traits consécutifs ayant alternativement des valeurs voisines de 297″ et de 303″. Cette erreur systématique disparaît par l'observation d'un nombre pair de traits à chaque microscope. L'éclairage des traits se fait, comme dans les instruments géodésiques, par une lentille de concentration, un prisme à réflexion totale fixés au microscope et un miroir non étamé, incliné à 45°, placé dans le tube de ce dernier, au-dessous de l'objectif. La source éclairante est une lampe à gaz, à large abat-jour blanc, située à $1^{m},20$ au-dessus de l'axe du goniomètre.

La lunette est munie d'un contre-poids. L'objectif a une distance focale de 40^{cm} et 4^{cm} de diamètre. L'oculaire est muni d'un double tirage, l'un rapide que l'on fait manœuvrer à la main et que l'on peut arrêter par une vis de pression, l'autre mû par une crémaillère. Le tube porte-oculaire est muni d'une division en millimètres. Le réticule est en forme de croix de Saint-André.

Le collimateur a la même forme générale et la même disposition que la lunette. La hauteur de la fente en a été réduite à 1^{mm}. Une disposition nouvelle, des plus avantageuses, consiste à le rendre indépendant du goniomètre proprement dit. Il repose, à cet effet, sur un bloc massif de fonte, sur lequel il est susceptible d'un déplacement latéral, qui repose par trois vis calantes sur plan, trou et fente fixés à une grande plate-forme de fonte qui supporte, de même, le goniomètre (1). Le collimateur étant, de la sorte, suffisamment éloigné de l'axe du goniomètre (environ 48^{cm}), on se trouve pouvoir orienter la lunette dans toutes les directions, sans être gêné par le

(1) L'appareil tout entier pèse 60^{kg}. La plate-forme repose, pour éviter les trépidations, sur d'épaisses bandes de caoutchouc, maintenues en place par un châssis de bois, sur une table massive de chêne.

passage des microscopes sous le tube du collimateur, et pouvoir effectuer les lectures de ces derniers dans toutes les positions.

La plate-forme centrale est divisée en demi-degré. Un vernier donne la minute. Elle est assez basse pour pouvoir recevoir un réseau plan de Rowland, et peut être surélevée par l'adjonction d'un cylindre de laiton, dont le rebord inférieur est arrêté au moyen de trois vis de pression.

Les erreurs que comportent les mesures d'indices sont les suivantes :

A. *Erreurs instrumentales.* — Ce sont : 1° les irrégularités du tracé des divisions du limbe gradué; 2° les irrégularités périodiques des vis micrométriques des microscopes; 3° l'inexactitude du pas de chacune de ces vis; 4° le défaut d'orientation de l'axe optique de la lunette par rapport à son axe de rotation.

B. *Mesure des angles du prisme.* — Erreurs provenant de la courbure des faces du prisme et du dépointement de la lunette qui en est la conséquence.

C. *Mesure d'une déviation minimum.* — 1° Influence de la température; 2° erreur provenant de la courbure des faces du prisme; 3° erreurs provenant de la difficulté d'orienter exactement le prisme dans la direction qui correspond à la déviation minimum, la déviation observée risquant toujours d'être un peu trop forte.

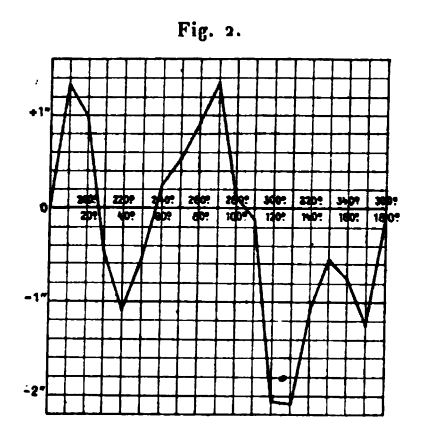
Étude des divisions du limbe. — Les dimensions de la salle n'ayant pas permis l'emploi d'une meilleure méthode, je dus me contenter de répéter, en utilisant successivement les régions 0° — 20°, 20° — 40°..., jusqu'à 160° — 180° du limbe, la mesure de la distance angulaire voisine de 20°, de deux mires éloignées. Chaque observation comprenant la lecture de quatre traits dans chaque microscope, on se trouve déterminer, au voisinage des

divisions 0°—180°, 20°—200°, etc., l'erreur moyenne de huit traits. Cette opération fut répétée six fois.

Pour aller plus loin, on utilisa de même deux autres mires, correspondant à une distance angulaire de 10°. On put déduire de ces mesures les corrections moyennes correspondant aux divisions 10°—190°, 30°—210°, etc. en admettant comme exactes les corrections des divisions précédemment étudiées qui comprennent chacune d'elles.

On voit, d'après la *fig.* 2, que les corrections moyennes

Fig. 2.



ainsi déterminées n'atteignent que 2" au plus; l'influence des incertitudes qu'elles comportent encore disparaît, ou tout au moins est considérablement atténuée par l'emploi de la méthode de réitération, dans les conditions surtout où elle a été appliquée.

Étude des vis micrométriques. — Elle a été faite en réalité en premier lieu, afin de tenir compte de ses résultats dans l'étude des divisions du limbe.

Chacune des vis des deux oculaires micrométriques a été examinée une fois pour toutes au point de vue de ses irrégularités : 1° de 5' en 5' en mesurant au micro-

mètre, mais en utilisant successivement les diverses parties consécutives de la vis, l'intervalle de deux traits, toujours les mêmes, du limbe; 2° de minute en minute, en répétant cinq fois de suite la mesure de la distance angulaire 1′ de deux mires, en partant d'une position déjà étudiée du micromètre pour arriver à la suivante. Le résultat de cette étude a été que les erreurs moyennes, correspondant à l'observation dans chaque microscope de quatre traits consécutifs, étaient absolument négligeables.

Quant au tarage de l'une et l'autre vis micrométrique, répété de temps en temps, on le déduisait de la mesure micrométrique d'intervalles de 20′ du limbe, au voisinage des divisions 0°, 40°, 80°, etc. On admettait comme exacte la moyenne de tous ces intervalles. Les valeurs des pas ont été trouvées, en moyenne, de 120″,66 pour le micromètre de gauche, de 119″,89 pour l'autre.

Réglage du goniomètre. — On amène tout d'abord, au moyen d'une longue règle, les axes géométriques du collimateur et de la lunette à coïncider aussi exactement que possible.

Pour la suite des opérations, on a suivi exactement la méthode de M. Cornu [1]. On place au centre de la plate-forme une lame à faces planes et parallèles, argentée sur l'une de ses faces (étalon de crown de 1^{cm} taillé par M. Laurent). Substituant à l'oculaire ordinaire de la lunette un autre muni d'une lame réfléchissante inclinée à 45°, sur laquelle on concentre la lumière d'une source latérale, on amène, en agissant sur la lame, l'image de retour de la croisée des fils du réticule à coïncider avec cette dernière. On a vérifié immédiatement qu'en faisant tourner d'un même angle la plate-forme centrale et la

[1] *Annales de l'École Normale*, 2ᵉ série, t. IX, Appendice I; 1880.

lunette, la coïncidence subsiste : leurs deux axes de rotation coïncident.

La lame restant fixe, on fait tourner la lunette de 180° de manière à produire l'auto-collimation sur la face opposée de la lame. La coïncidence, en hauteur, doit subsister, et subsistait rigoureusement en fait : l'axe optique de la lunette est normal à l'axe de rotation.

Dans l'une quelconque de ces positions, on cherche à amener l'image de retour à être parfaitement nette en agissant sur le tirage de la lunette. On effectua une dizaine d'opérations analogues, alternativement en allongeant et en raccourcissant la lunette, et l'on prit la moyenne des lectures correspondantes. Grâce à la planéité parfaite de la lame, la lunette se trouve réglée pour l'infini. En réalité, ce réglage ne peut guère être fait qu'à $0^{mm},3$ près environ.

On règle enfin la hauteur de la fente du collimateur, en l'observant directement, en même temps qu'on règle le tirage de ce dernier, avec une approximation de même ordre (fente au foyer de la lentille collimatrice).

Mesure des angles du prisme. — La mesure d'un angle par réflexion simultanée du faisceau lumineux issu du collimateur sur deux faces adjacentes d'un prisme centré sur la plate-forme comporte une erreur provenant de la courbure des faces et du dépointement de la lunette qui en est la conséquence. Elle a été signalée par M. Cornu (1), étudiée par lui-même et par M. Carvallo (2). J'ai montré d'autre part (3) qu'il était possible d'en éliminer complètement l'influence : il suffit, si le prisme est sensible-

(1) *Loc. cit.*

(2) Thèse sur l'influence du terme de Briot *Sur les lois de la double réfraction*, p. 77 et suivantes; 1890.

(3) *Journal de Phys.*, 2e série, t. VI, p. 190; 1887.

ment équilatéral et bien taillé [1] de corriger par parties égales les trois angles mesurés de sorte que leur somme soit de 180°, d'utiliser ces trois angles comme angles réfringents et de prendre la moyenne des résultats.

Le prisme, bordé de papier noir sur une largeur de 5mm, a été centré sur la plate-forme. Dans ces conditions, à cause de la courbure des faces, il était nécessaire de dépointer la lunette de 1mm,8. Conformément aux indications de M. Carvallo, on fit porter ce dépointement par moitié sur la lunette et sur le collimateur. On s'est contenté d'effectuer trois mesures de chaque angle, en utilisant successivement les intervalles 0° — 120°, 120° — 240°, 240° — 360° du limbe; les résultats ont été :

Angles.	0° — 120°.	120° — 240°.	240° — 360°.	Moyenne.
A....	60°. 1'. 6",80	60°. 1'. 6",57	60°. 1'. 6",74	60°. 1'. 6",70
B....	60. 0. 4,37	60. 0. 2,30	60. 0. 2,18	60. 0. 2.95
C....	59.58.59,11	59.59. 2,02	59.58.59,80	59.59. 0,31
			Somme.............	180. 0. 9.96

Conformément aux indications données plus haut, chaque angle a été corrigé de 3",32, de sorte que l'on a admis :

A........................	60°. 1'. 3",38
B........................	59.59.59,63
C........................	59.58.56,99

Mesure d'une déviation minimum. — L'une des causes

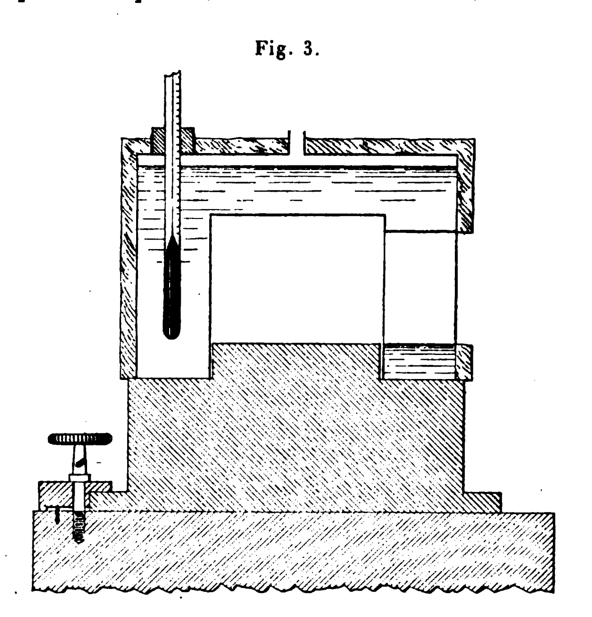
---

[1] Les trois faces doivent être parallèles à une même droite. J'ai pu constater, avec le prisme employé, que si, après l'avoir réglé exactement comme pour la mesure, par réflexion sur deux faces, de l'un des angles A, on le fait tourner de manière à faire réfléchir la lumière sous l'incidence 60° sur la troisième face BC, l'image de la fente se trouvait déplacée, en hauteur, du cinquième de sa longueur, soit 0mm,2 environ. On en déduit, par un calcul que je crois inutile de reproduire, que la somme des angles du prisme était de 180° + 0",0045 environ.

principales d'erreur provient de l'influence de la température. L'indice absolu pour la raie D, d'après M. Dufet, variant en effet d'environ 6 unités du sixième ordre décimal par degré, il était nécessaire de connaître la température du prisme de quartz à $\frac{1}{10}$ de degré près. Or le quartz est mauvais conducteur de la chaleur.

Le prisme reposait, à la hauteur voulue, sur un bloc

Fig. 3.



de bois tourné de manière à former un système de trois cylindres superposés concentriques. Le plus large constituait un rebord que l'on centrait exactement sur la plateforme, sur laquelle il se trouvait fixé par trois vis de pression. Sur la couronne comprise entre les deux autres, reposait une boîte métallique creuse annulaire, pleine d'eau, munie d'un agitateur et d'un thermomètre comparé soigneusement à un thermomètre-étalon vérifié au Bureau international des Poids et Mesures. Les températures seront donc celles du thermomètre à mercure à verre dur.

Cette boîte (*fig.* 1 et 3), recouverte sur toute sa surface extérieure d'une couche de feutre de 8^{mm} d'épaisseur, était uniquement percée, à la hauteur du prisme, de deux canaux de section rectangulaire, orientés de manière à pouvoir laisser passer l'un le faisceau incident, l'autre le faisceau réfracté au minimum de déviation. Les ouvertures de ces canaux restaient fermées, deux heures au moins avant chaque opération, par d'épais bouchons de bois recouverts de feutre, que l'on n'enlevait que pendant le temps strictement nécessaire pour les mesures. En ayant soin de maintenir les volets, tant extérieurs qu'intérieurs, de la salle constamment fermés, la température de la salle même ne variait pas de 1° dans le cours de la journée, et celle de l'eau de la boîte de $\frac{1}{10}$ de degré en une heure. On considérait la température de l'eau, au commencement d'une opération, comme étant celle du prisme. Les mesures ont été faites, d'ailleurs, les unes le matin (température croissante), les autres l'après-midi (température décroissante).

Pour l'installation du prisme sur la plate-forme, on a suivi exactement les indications de M. Carvallo : le prisme étant supposé bordé de papier noir, sur une largeur de 5^{mm}, il était nécessaire, pour obtenir des images nettes, d'enfoncer l'oculaire de la lunette de $0^{cm},33$ environ. Pour éviter l'influence de ce dépointement, le prisme a été excentré sur la plate-forme (en rapprochant l'arête du centre), de la quantité

$$e = \frac{a}{2}\,\frac{\tang\frac{A}{2}\sin\frac{A+D}{2}}{\cos\frac{D}{2}},$$

a étant le côté du prisme. On amène ainsi les axes optiques du collimateur et de la lunette à rencontrer, en leurs

centres, les faces d'entrée et de sortie de la lumière dans le prisme.

Il est à remarquer que, si l'on opère ainsi, il est indispensable que les bandes de papier qui bordent le prisme soient exactement de même largeur et régulièrement collées, condition difficile à remplir. J'ai préféré en laisser les faces à découvert, et obtenir le même résultat en limitant le faisceau à la même largeur (12^{mm}) par une ouverture rectangulaire percée dans un obturateur fixé sur l'objectif de la lunette. L'influence de la courbure des faces est alors tout autre qu'avec la disposition indiquée par M. Carvallo.

1° Si la fente est bien centrée sur l'objectif (j'ai pu le vérifier aisément en constatant que la déviation restait inaltérée en faisant tourner l'obturateur de 180° dans son plan), l'influence du tirage de la lunette est nulle, car l'axe du faisceau lumineux se confond toujours avec l'axe optique de la lunette (1). Ce fait me semble particulièrement avantageux.

2° Par contre, si le prisme n'occupe pas rigoureusement sur la plate-forme la position calculée, l'angle réfringent utilisé est ou trop grand ou trop petit. Un calcul simple montre qu'à une erreur δe sur l'installation du

(1) C'est ce qu'il a été possible de vérifier en utilisant les phénomènes de diffraction dont il est parlé plus loin, et l'apparition des maxima et des minima successifs, également faciles à pointer, qui se produisent au milieu de l'image de la raie étudiée lorsqu'on fait varier le tirage. On a trouvé ainsi :

Tirages.		Déviations minima.
mm 19	2e maximum	41°.4'.7",3
25	1er minimum	7,9
29	Maximum principal	7,3
31	1er minimum	7,5

Les écarts sont purement accidentels.

prisme correspond une erreur δn sur l'indice donnée par

$$\delta n = -\frac{\delta e}{\rho}\frac{\sin\frac{D}{2}}{\sin^2\frac{A}{2}\cos\frac{A}{2}},$$

ρ étant le rayon de courbure moyen des faces, à savoir, d'après la valeur du dépointement par réflexion (¹), environ 356 mètres. On en déduit que, dans le cas actuel, une erreur d'une unité du sixième ordre décimal sur l'indice correspond sensiblement à une erreur de $\frac{1}{4}$ de millimètre sur l'installation du prisme. Une pareille erreur est, à la rigueur, possible; mais son influence disparaît dans la moyenne d'un nombre suffisant de mesures, si l'on a soin de répéter chaque fois le réglage du prisme sur sa plate-forme.

Orientation du prisme au minimum de déviation. — Chercher à orienter simultanément le prisme et la lunette au minimum de déviation est une opération toujours délicate, ou même impraticable, lorsque l'on emploie une étincelle d'induction. La méthode employée a été la suivante.

Laissant la lunette fixe, dans une position correspondant à une déviation trop grande de 1′ environ, on détermine, ce qui est facile, les deux orientations du prisme qui amènent la raie étudiée sur la croisée des fils. Soient i et i' les deux incidences correspondantes, Δ la déviation, D la déviation minimum, i_m l'incidence correspondante. On a

$$D = 2i_m - A,$$
$$\Delta = i + i' - A,$$

(¹) $$\rho = \frac{2f^2}{\cos i\,\delta f}.$$

d'où

$$i_m = \frac{i+i'}{2} - \frac{\Delta - D}{2}.$$

L'orientation moyenne du prisme $\left(\frac{i+i'}{2}\right)$ est donc dans dans ces conditions, à 30″ près, celle qui correspond au minimum de déviation. Cette erreur a été négligée. Comme, d'ailleurs, on établit sans peine la relation

$$\Delta - D = \frac{n^2 - 1}{n^2} \frac{\tang i_m}{\cos^2 r_m} (i - i_m),$$

à une erreur de 30″ sur l'incidence correspond une erreur sur l'indice de 2 unités du septième ordre décimal.

Radiation utilisée. — La radiation à laquelle sont rapportées les mesures d'épaisseur étant celle dont la longueur d'onde est la moyenne de celles des raies du sodium, j'ai songé tout d'abord à utiliser comme source un bec Bunsen à sel marin. Les expériences sont particulièrement commodes et précises; mais, ainsi que M. Cornu a eu l'obligeance de me le faire observer, elles donnent lieu à quelques difficultés d'interprétation.

Effectivement, par suite de la production de phénomènes de diffraction par l'ouverture rectangulaire qui recouvre l'objectif et de l'élargissement des raies qui en est la conséquence, les deux raies D étaient à peu près impossibles à séparer, et l'on devait observer le milieu de la bande brillante centrale commune, dont l'origine est d'autant plus complexe que les deux raies D ne sont pas de même intensité.

La radiation pour laquelle j'ai déterminé l'indice a été la raie jaune du nickel dont la longueur d'onde est intermédiaire entre celles des deux raies du sodium. Du nombre q de franges de Talbot fournies par une lame d'épaisseur connue e, comprises entre les deux raies D, on déduit

immédiatement la différence des indices $N_2 - N_1$ correspondant à ces deux radiations ([1]), soit 0,000023, et par suite, par interpolation, la différence entre l'indice de la raie du nickel et l'indice moyen des deux raies D :

$$N_{Ni} - N_D = 0,0000003.$$

La source a donc été l'étincelle d'induction, jaillissant entre deux pointes de nickel, condensée par une grande jarre.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Angle A.

Région utilisée du limbe.	t.	H.	Indice dans l'air.	N_0.
0°–82°	21°,66	75°,41	1,5442243	1,5447769
40–122	21,36	75,91	2186	714
80–162	21,86	75,66	2198	738
120–202	21,42	75,88	2210	741
160–242	19,66	76,06	2223	671
200–282	20,92	75,68	2250	722
240–322	20,66	76,07	2196	678
280–362	21,36	75,57	2219	730
320–42	21,06	76,00	2188	707
			Moyenne	1,5447719

([1]) On peut écrire

$$q = \frac{2e}{\Lambda}\left(\Delta N - \frac{N - \nu}{\Lambda}\Delta\Lambda\right),$$

N et Λ étant l'indice absolu et la longueur d'onde moyens dans le vide.

Angle B.

Région utilisée du limbe.	*t*.	H.	Indice dans l'air.	N_0.
0-82	21,66	76,03	1,5442238	1,5447787
40-122	22,11	75,68	2170	722
80-162	22,58	75,90	2174	761
120-202	22,32	75,75	2202	767
160-242	22,00	75,49	2216	751
200-282	22,38	75,77	2262	831
240-322	21,48	75,62	2188	704
280-362	21,92	76,00	2262	831
320-42	21,84	75,66	2192	712
			Moyenne........	1,5447754

Angle C.

0-82	22,28	75,89	1,5442220	1,5447834
40-122	21,68	75,94	2227	775
80-162	22,34	75,86	2177	753
120-202	21,88	75,93	2206	762
160-242	22,32	75,88	2301	875
200-282	22,32	75,91	2170	747
240-322	21,12	75,99	2252	774
280-362	22,50	75,88	2177	763
320-42	21,40	75,98	2223	757
			Moyenne........	1,5447782

Les écarts présentés par les nombres obtenus doivent être attribués en grande partie aux erreurs que comportent les valeurs admises pour les trois angles du prisme.

Leur influence disparaît dans la moyenne générale.

Ces écarts proviennent en second lieu des incertitudes que comportent les corrections admises pour les divisions du limbe. Leur influence disparaît également dans la moyenne générale, puisque, pour chaque angle du prisme, chaque région utilisée du limbe l'a été une fois

comme point d'arrivée, une fois comme point de départ d'une mesure de déviation.

Nous sommes ainsi amené, pour pouvoir apprécier le degré d'exactitude réellement atteint, à associer les nombres obtenus de manière à utiliser les trois angles du prisme et la totalité du cercle gradué. A cet effet, nous partagerons les expériences relatives à chaque angle du prisme en trois groupes de trois, dans l'ordre dans lequel elles figurent dans le Tableau et nous les caractériserons par les symboles A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3, C_1, C_2, C_3. Nous obtiendrons alors, en remplissant les deux conditions énoncées, les trois moyennes suivantes :

A_1, B_2, C_3..................	1,5447761
A_2, B_3, C_1..................	1,5447744
A_3, B_1, C_2..................	1,5447759
Moyenne générale...	1,5447755

Cette moyenne peut, ce me semble, être considérée comme exacte à une unité près du sixième ordre décimal.

L'indice absolu, ordinaire du quartz à zéro degré, par rapport à la radiation moyenne du sodium est donc

$$N_0 = 1,5447752.$$

MESURES D'ÉPAISSEURS.

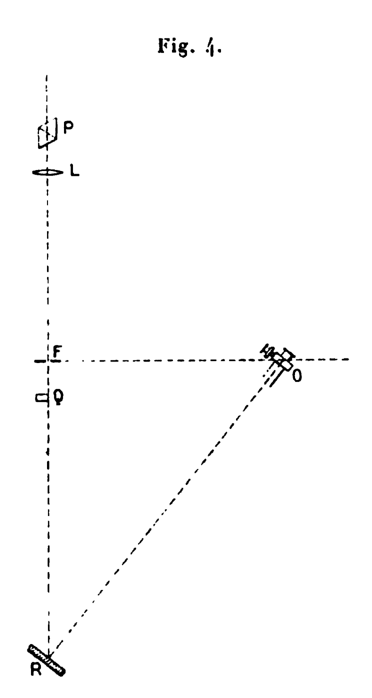
La *fig.* 4 représente l'ensemble de l'appareil (échelle $\frac{1}{10}$).

La lumière solaire, issue d'un héliostat, renvoyée pour raison de commodité par un porte-lumière, munis l'un et l'autre de prismes à réflexion totale, est concentrée, au moyen d'une lentille L de $0^m,95$ de distance focale sur une fente étroite F, de 1^{mm} de hauteur. On retouche chaque fois le porte-lumière de manière à amener le centre de l'image du disque solaire au milieu de la fente.

Dans ces conditions, au voisinage de midi, les longueurs d'onde des radiations ne sont altérées ni par le mouvement de la Terre autour du Soleil, ni par la rotation du soleil (¹) sur lui-même.

A la suite de la fente se trouve, à la distance convenable, un réseau concave R de Rowland, de 6 pieds de

Fig. 4.



rayon et 568 traits par millimètre. Ce réseau reposait au moyen de trois vis calantes au centre d'un cercle gradué. Le tout pouvait se déplacer le long d'un double rail (emprunté à un appareil de diffraction). On pouvait de la sorte régler à la fois l'orientation du réseau et sa distance à la fente de manière à obtenir les spectres par

(¹) *Traité d'Optique* de M. Mascart, t. III, p. 106.

diffraction normale. Trois piliers de briques servaient de support à cette partie de l'appareil.

L'instrument d'observation est un simple oculaire micrométrique O fixé à un pied très court à vis calantes. Ce dernier repose sur une plate-forme mobile le long d'un double rail posé sur deux piliers de briques. Dans le cas de la diffraction normale, l'oculaire doit se déplacer, pour observer les diverses raies, dans une direction normale au faisceau lumineux incident et passant par la fente. Ce second rail est placé en conséquence.

La lame étudiée Q était fixée avec un peu de cire contre une plaque verticale de laiton placée au centre d'un plateau qui reposait, au moyen de trois vis calantes, sur une plate-forme mobile, portée au sommet d'une colonne à crémaillère, susceptible elle-même d'un déplacement transversal au moyen d'une seconde crémaillère. La lame était recouverte d'une feuille de papier noir percée d'une ouverture de 1^{mm} de haut sur 2^{mm} de large, collée près de l'un des bords, à mi-hauteur, de telle sorte que cette ouverture ne laissât à découvert qu'une surface de 1^{mmq} sur la lame. C'est donc l'épaisseur moyenne sur 1^{mmq} en une région bien déterminée, que l'on se trouve mesurer.

Cette région est définie de la manière suivante : les lames sont de forme rectangulaire, de 25^{mm} sur 27^{mm} pour les unes, de 25^{mm} sur 26^{mm} pour d'autres. Elles n'ont été amenées à ces dimensions qu'après achèvement du travail de polissage, de manière à en supprimer les bords, toujours défectueux, sur une largeur d'environ 2^{mm} pour chacun. Les unes, qui seront caractérisées par les symboles W2, W4, W6, W8, W10, W20 présentent, comme repère, un biseau sur l'une des arêtes; les autres, caractérisées par les symboles W'2, W'4, W'6, W'8, W'10, W'20 en présentent deux, aux extrémités d'un des petits côtés. C'est au milieu du bord du petit

côté marqué que se rapportent les mesures. Ce côté est *normal à l'axe*. On n'a utilisé, pour effectuer les mesures, que le rayon ordinaire, afin de se mettre à l'abri des erreurs pouvant porter sur l'indice extraordinaire qui proviendraient d'une erreur de taille des lames par rapport à l'axe optique. Un Foucault polariseur P (section principale verticale) était, à cet effet, introduit dans la monture du porte-lumière.

La lame se trouvait contenue dans une petite boîte métallique percée des ouvertures juste convenables pour le passage de la lumière. Un thermomètre étalonné avait son réservoir suspendu dans la boîte, à côté de la lame et à sa hauteur. Il était inutile, au point de vue de la température, de prendre de plus grandes précautions, car il y a presque compensation, dans le cas du moins d'une lame parallèle à l'axe, entre l'influence de la température sur l'épaisseur et sur l'indice.

L'appareil a dû malheureusement, pour recevoir la lumière solaire, être installé au premier étage, les piliers de brique étant directement fixés au sol par un peu de plâtre; de là une cause d'instabilité d'autant plus sérieuse que, dans le cours d'une même expérience, l'observateur devait se déplacer pour introduire et supprimer alternativement la lame. Une circonstance favorable a été la constitution même de ce sol (carreaux de brique enchâssés dans une couche de plâtre assez épaisse et continue), d'où résulte qu'à la seule condition que l'observateur fût assis chaque fois devant l'oculaire, dans la même position, l'appareil reprenait absolument la même forme, car, en pointant une raie ou une frange, on retrouvait absolument les mêmes nombres quels qu'eussent été, dans l'intervalle, les déplacements de l'observateur.

Marche d'une expérience. — Après avoir réglé l'appareil, et avoir constaté qu'il donne naissance à des raies et à des franges bien nettes, on déplace latéralement la

colonne qui porte la lame de manière à rejeter cette dernière en dehors du faisceau lumineux. Dans ces conditions, on relève au micromètre les positions des deux raies D. Immédiatement après, on introduit la lame en ayant soin : 1° qu'elle soit bien normale au faisceau lumineux; 2° que ce dernier rencontre le réseau dans la même région que lors de l'observation des raies [1]. On relève alors au micromètre un certain nombre de franges (de 7 à 12 selon l'épaisseur des lames), de part et d'autre de chacune des raies D, choisies parmi les plus nettes, c'est-à-dire parmi celles que ne déforme pas le trop grand voisinage de raies spectrales. On termine en rejetant de nouveau la lame sur le côté, et observant de nouveau les raies, afin, en particulier, de vérifier que l'appareil ne s'est pas déplacé dans l'intervalle. La température était observée au milieu du cours de ces observations; quant à la pression, il était suffisant de l'observer une seule fois dans le cours d'une même série de mesures.

Soient x la valeur de p qui correspond à l'une des franges noires observées (nombre entier impair) moins réfrangibles que D_1; a, b, c, d les lectures micrométriques moyennes relatives à quatre des franges observées, les deux premières comprenant D_1, les deux autres D_2; r_1, r_2 les lectures relatives aux deux raies D, et enfin k_1, k_2, k_3 le nombre de franges comprises entre la première et chacune des trois autres; les valeurs de p relatives aux deux raies D et à la radiation moyenne sont calculées par

---

[1] Si la mise au point de l'oculaire par rapport aux raies spectrales n'est pas parfaite, celles-ci se déplacent lorsqu'on change la région utilisée du réseau. Ce dernier était recouvert d'un écran noirci percé d'une fente telle que la partie découverte du réseau fût de largeur double de celle illuminée par le faisceau qui a traversé la lame. L'ombre du bord de la lame est amenée chaque fois à coïncider avec le milieu de la fente.

interpolation et données par

$$p_1 = x + 2k_1 \frac{b - r_1}{b - a}, \qquad p_2 = x + 2k_2 + 2(k_3 - k_2)\frac{d - r_2}{d - c},$$

$$p = \frac{p_1 + p_2}{2} \quad (^1).$$

Afin de régler chaque fois la lame de manière à l'amener à être normale au faisceau, la fente est recouverte, en arrière, d'un écran blanc opaque percé d'une ouverture de 1^{mm} de haut sur $0^{mm},5$ de large. On amène la tache brillante produite par réflexion de la lumière sur la partie découverte de la lame à être exactement centrée sur cette ouverture. Ce réglage comporte une erreur dont il importe de connaître l'influence.

Soit i l'incidence très petite de la lumière sur la lame. L'erreur δp sur p est donnée par

$$\delta p = \frac{2N}{\Lambda}\left(\frac{1}{\cos r} - 1\right) = \frac{e}{\Lambda}\frac{i^2}{N}.$$

La lame se trouvait à $0^m,20$ de la fente. Imaginons que

(1) Ce calcul n'est qu'approché, puisque la courbe, dont les abcisses sont les divisions du micromètre, les ordonnées les valeurs de p, est sensiblement une hyperbole.

Soient K le nombre de franges correspondant à l'intervalle du spectre auquel est étendu le calcul approché, Λ_1, Λ_2 les longueurs d'ondes extrêmes, Λ la longueur d'onde moyenne. L'erreur maximum (pour le milieu de l'intervalle) introduite par le calcul approché est, ainsi qu'il est facile de l'établir,

$$\Delta p = K \frac{\Lambda_1 - \Lambda_2}{2\Delta}.$$

Dans le cas d'une lame de 2^{cm}, et pour un intervalle équivalent à celui qui sépare les deux raies du sodium (K = 20 environ), cette erreur maxima est de $\frac{1}{100}$ et l'erreur correspondante sur l'épaisseur, $0^{\mu},005$ seulement. Il a donc été toujours permis de considérer les franges comme équidistantes dans l'étendue utilisée du spectre.

l'erreur sur la position de l'image de retour soit de $0^{mm},25$. On trouve

$$\frac{\delta p}{p} = \frac{\delta e}{e} = \frac{1}{540000},$$

soit une erreur de $0^{\mu},04$ dans le cas d'une lame de $0^{m},02$ d'épaisseur. A en juger par la concordance des mesures effectuées sur une même lame, de pareilles erreurs ont été tout à fait exceptionnelles. Leur influence s'atténue, sans disparaître, puisqu'elles sont toujours de même signe, dans la moyenne de plusieurs expériences (1).

Il importe de signaler une autre cause d'erreur qui est, elle, systématique, et dont j'ai pu, par suite, tenir compte, quelque petite qu'elle puisse être. Le faisceau qui traverse la lame est légèrement divergent, et la valeur de p, pour une même radiation, est un peu plus grande pour les rayons marginaux que pour les rayons centraux. La valeur de p observée en une région donnée du spectre est la moyenne des valeurs correspondantes aux divers faisceaux élémentaires qui constituent le faisceau utilisé. Elle est donc trop grande de

$$\Delta p = \frac{1}{i}\int_0^i \frac{e}{\Lambda}\,\frac{i^2}{N}\,di = \frac{i^2}{3N}\,\frac{e}{\Lambda}.$$

Comme la partie découverte de la lame est un carré de 1^{mm} de côté, situé à $0^{m},20$ de la fente, on a $i = \frac{1}{400}$ d'où, pour $e = 0^{m},01$:

$$\Delta p = \frac{1}{20}; \qquad \Delta e = 0^{\mu},012.$$

Je citerai, à titre d'exemple, les résultats détaillés de deux expériences :

---

(1) On n'aurait pu, du moins avec le réseau employé, accroître la distance de la lame à la fente qu'à la condition, soit de restreindre la région utilisée du réseau, au détriment de la netteté des franges et des raies, soit d'accroître la région découverte de la lame, en rendant plus incertaine la véritable signification des épaisseurs moyennes obtenues.

W 2. $t = 18°,83$; $H = 75^{cm},54$.

	Lectures.	Moyennes.
D_1.....	9,754	9,755
D_2.....	7,123	7,119
Franges: $x - 2$..	14,011	
x......	12,613	12,636
$x + 2$..	11,284	
$x + 6$..	8,525	8,525
$x + 10$..	5,825	
$x + 12$..	4,471	4,467
$x + 14$..	3,095	
D_1.....	9,756	
D_2.....	7,115	

W 20. $t = 16°,55$; $H = 76^{cm},07$.

	Lectures.	Moyennes.
D_1.....	10,028	10,029
D_2.....	4,840	4,852
$x - 2$..	11,430	
x......	11,170	11,170
$x + 2$..	10,910	
$x + 16$..	9,061	
$x + 18$..	8,754	8,776
$x + 20$..	8,512	
$x + 36$..	6,352	
$x + 38$..	6,098	6,091
$x + 40$..	5,824	
$x + 54$..	3,991	
$x + 56$..	3,720	3,717
$x + 58$..	3,439	
D_1.....	10,030	
D_2.....	4,864	

Des moyennes inscrites dans ces Tableaux, on déduit

	W 2.	W 20.
p_1	$= x + 4,206$	$= x + 8,579$
p_2	$= x + 8,073$	$= x + 47,394$
p	$= x + 6,139$	$= x + 27,986$
P	$= 18475,281$	$= 18475,061$
e_0	$= 0^c,1979^{\mu}477$	$= 1^c,9882^{\mu}472$
e_0 corrigée (1)	$= 0^c,1979^{\mu}477$	$= 1^c,9882^{\mu}438$
Admis :	$x = 3651$	$x = 36705$

Afin de mettre en évidence le degré d'exactitude que permet d'obtenir la méthode des franges de Talbot, je réunirai dans le Tableau suivant les résultats des quatre séries de mesures effectuées sur ces deux lames :

(1) Corrections de divergence du faisceau lumineux.

	W 2.	W 20.
	cm μ	cm μ
$e_0 =$	0,1979.472	$e_0 =$ 1,9882.438
	0,1979.474	1,9882.425
	0,1979.492	1,9882.434
	0,1979.501	1,9882.487 (¹)
Moyennes	0,1979.485	1,9882.446

Détermination de la partie entière de p. — En réalité, les valeurs de p que l'on détermine ainsi se présentent sous la forme

$$p = q + \varepsilon,$$

ε étant un nombre, compris entre 0 et 2, dont on déduit la valeur des mesures micrométriques précédemment décrites, et q un nombre *entier impair*, qui est le numéro d'ordre de la frange noire, la plus voisine de la radiation utilisée du côté du rouge. Ce nombre doit être connu sans ambiguïté, car à une erreur de 2 unités sur sa véritable valeur correspond une erreur de $1^{\mu},083$ sur l'épaisseur cherchée. Deux méthodes ont été employées à cet effet [2].

La première est celle que j'ai appliquée dans mes premières recherches. Elle repose sur l'observation des franges de Talbot au voisinage de quatre raies spectrales aussi écartées que possible. Soient $x + \varepsilon_1$, $y + \varepsilon_2$, $z + \varepsilon_3$, $t + \varepsilon_4$ les quatre valeurs correspondantes de p; ε_1, ε_2, ε_3, ε_4, compris entre 0 et 2, résultant, comme il a été dit, des

---

(¹) Cet écart est tout à fait exceptionnel; il est dû sans doute à la cause d'erreur signalée plus haut, c'est-à-dire à l'obliquité de la lame. Il donne une idée de l'ordre de grandeur des erreurs pouvant provenir de ce chef.

(²) Il en est une troisième, à laquelle j'ai cru devoir renoncer. Elle consiste à mesurer l'épaisseur approchée par comparaison avec les anciens étalons au moyen du sphéromètre Brünner. Quelque sensible que soit cet instrument, il est à remarquer qu'une erreur de $0^{\mu},5$ sur l'épaisseur suffit pour que la valeur approchée de q, calculée par la formule $q + \varepsilon = Pe$, se trouve être un nombre pair, et pour que l'incertitude sur sa véritable valeur soit complète.

mesures micrométriques et x, y, z, t étant quatre nombres entiers impairs qu'il s'agit de déterminer. Nous supposerons à cet effet que l'on connaisse, pour ces quatre raies, avec une exactitude suffisante, les valeurs des fonctions $P = 2\frac{N-\nu}{\Lambda}$, ainsi qu'une valeur de l'épaisseur qu'il suffit de connaître à quelques microns près. Les quatre équations

$$x + \varepsilon_1 = P_1 e, \quad y + \varepsilon_2 = P_2 e, \quad z + \varepsilon_3 = P_3 e, \quad t + \varepsilon_4 = P_4 e,$$

seront insuffisantes pour déterminer sans ambiguïté x, y, z, t; mais si l'épaisseur de la lame ne dépasse pas 4^{mm}, les différences

$$\begin{aligned} y - x &= (P_2 - P_1)e + \varepsilon_2 - \varepsilon_1, \\ z - y &= (P_3 - P_2)e + \varepsilon_3 - \varepsilon_2, \\ t - z &= (P_4 - P_3)e + \varepsilon_4 - \varepsilon_3, \end{aligned}$$

qui doivent être des *nombres entiers pairs*, sont assez petites pour qu'elles se trouvent connues sans ambiguïté. Soient alors a, b, c, leurs valeurs. On se trouve en présence des quatre équations

$$\begin{aligned} &x + \varepsilon_1 = P_1 e, \\ &x + a + \varepsilon_2 = P_2 e, \\ &x + a + b + \varepsilon_3 = P_3 e, \\ &x + a + b + c + \varepsilon_4 = P_4 e. \end{aligned}$$

Si dans ces quatre équations, qui doivent être concordantes, on remplace x par sa valeur exacte, et qu'on les résolve par rapport à e, on devra obtenir quatre valeurs sensiblement identiques. L'épaisseur calculée croît au contraire régulièrement de la première équation à la dernière si la valeur adoptée pour x est trop faible, décroît régulièrement si elle est trop forte. Comme nous ne pouvons donner à x que des valeurs entières impaires,

quelques essais suffiront, si la lame n'est pas trop épaisse, pour fixer celle des valeurs essayées que l'on devra adopter.

Voici les données numériques relatives à la lame W 2 :

Raies.	p observé.	P (1).	Pe.
C.......	$x+0{,}702$	16467,385	3258,895
D.......	$y+0{,}167$	18475,088	3656,220
b_1.......	$z+0{,}530$	21134,520	4182,522
F.......	$t+0{,}498$	22619,389	4476,377

e (sphéromètre) = 0cm,1979.

On trouve :

$y-x=397{,}850$	admis	398
$z-y=525{,}939$	»	526
$t-z=293{,}887$	»	294

x est voisin de 3258. On a essayé successivement les valeurs 3257, 3259, 3261, et l'on en a déduit les valeurs suivantes de l'épaisseur :

Raies.	$x=3257$.	$x=3259$.	$x=3261$.
	μ	μ	μ
C............	1978,275	1979,490	1980,704
D............	1978,430	1979,513	1980,595
b_1............	1978,531	1979,477	1980,423
F............	1978,611	1979,496	1980,380

On voit que la valeur exacte $x=3259$ (d'où $y=3657$) se trouve déterminée sans ambiguïté.

Si cette méthode est absolument sûre, du moins pour

(1) Les corrections de température et de pression étant inutiles pour ce calcul, les valeurs de P ont été calculées par la formule simplifiée $P=2\frac{n-1}{\lambda}$. Les indices sont ceux que j'ai déterminés antérieurement (*Journal de Phys.*, 2e série, t. VI, p. 190) et les longueurs d'onde celles de M. Rowland.

des lames assez minces, elle est extrêmement pénible. Pour toutes les autres lames, on lui a substitué la suivante. Elle a pour but de déterminer, par l'observation de franges des lames minces, la différence entre l'épaisseur d'un étalon inconnu et celle d'un autre déjà complètement étudié. Une pareille détermination fournit, pour l'épaisseur du nouvel étalon, une valeur suffisamment exacte e_0 pour que la formule

$$x + \varepsilon = P e_0,$$

appliquée aux résultats des mesures par les franges de Talbot sur cette même lame, conduise pour x à une valeur toujours très voisine d'un nombre entier impair. Substituant à x cette valeur entière, cette même relation fournira la valeur exacte de l'épaisseur à 0° de cette lame.

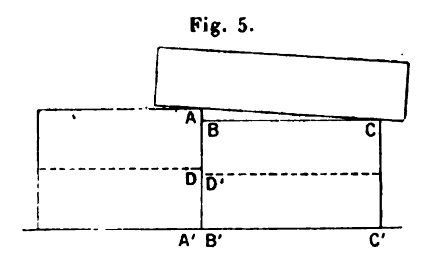
Cette méthode est suffisamment précise pour remplir ce but, car, en admettant une erreur (en réalité impossible) d'une frange entière de la lame mince, l'erreur qui en résulte est de $0^{\mu},3$ sur l'épaisseur et de $0^{\mu},6$ sur x ; en d'autres termes, x se trouve déterminée encore à une demi-unité près environ, ce qui ne laisse aucun doute sur sa vraie valeur.

Sur un plan de verre appliquons les deux lames à comparer, choisies d'épaisseurs peu différentes, l'une connue, l'autre inconnue, en amenant l'une contre l'autre les régions étudiées par les franges de Talbot. Si nous plaçons sur elles une lame auxiliaire AC, du côté de la lame la moins épaisse, et si nous éclairons le tout normalement avec une lumière homogène (sodium) dont la longueur d'onde, dans l'air, est λ, il se produira dans la lame mince prismatique ABC une série de franges à peu près équidistantes, dont on pourra relever le nombre, entier ou non, n. L'appareil ainsi constitué est placé à

cet effet sur le chariot d'une machine à diviser; les franges sont observées au moyen d'un microscope fixe, à axe optique vertical, muni, au-dessous de l'objectif, d'un miroir non étamé incliné à 45°, qui renvoie vers la lame mince la lumière de la source ([1]). Si l'on suppose que tous les contacts soient parfaits, la différence des épaisseurs est donnée par $\Delta e = n\frac{\lambda}{2}$.

Le phénomène est en réalité plus complexe. Il n'y a contact parfait ni en A′ ou B′ des lames avec leur rapport, ni en A ou en C avec la lame qui les surmonte. D'autre part, l'une des deux lames résulte, dans la moitié des cas,

Fig. 5.



de la superposition de deux étalons entre lesquels subsiste, en D ou en D′, une lame mince d'air qui modifie l'épaisseur totale. Ajoutons que les parties voisines A et B des deux lames ne sont pas au contact, et que les franges se trouvent toujours supprimées en cette région sur l'intervalle qui sépare les parties polies des deux surfaces.

Les épaisseurs des lames d'air en A′, B′, D et E s'estiment aisément. Si l'on a nettoyé avec soin les surfaces que l'on doit amener au contact, il est toujours

([1]) Un index en carton, posé sur la plaque de verre supérieure, servait à repérer, pendant les observations préliminaires, les régions étalonnées. On la supprimait pour effectuer les mesures micrométriques.

possible de faire apparaître quelque part, dans la lame d'air, des franges des lames minces, visibles en lumière blanche, d'ordre assez petit pour qu'on puisse les reconnaître d'après leurs colorations. En observant ces franges larges à l'œil nu, sous incidence à peu près normale, d'abord en lumière blanche, puis en lumière homogène, il est possible d'estimer à $\frac{1}{10}$ de frange près la position de la région que l'on doit étudier par rapport à deux de ces franges, d'ordre connu, et d'en déduire l'épaisseur correspondante. Quant aux franges, très étroites, qui prennent naissance en A et en C, on les examine au microscope, d'abord en lumière blanche pour reconnaître les numéros d'ordre des franges les plus voisines du bord. L'épaisseur de la lame d'air au point de contact se déduit de la distance au bord de la frange la plus voisine en lumière homogène et de la distance des deux premières franges.

Imaginons enfin la surface BC prolongée jusqu'à la verticale issue de A par un plan réfléchissant parallèle au support A'C'. On verrait apparaître dans ces conditions un certain nombre de franges dont il faudrait tenir compte dans le total n. Si l est la largeur BC de la partie polie de la lame de droite, L la distance AC de C au bord de la partie réfléchissante de l'autre lame, le nombre de franges, corrigé, sera $n\frac{L}{l}$.

Soient donc α, α', β', γ, δ et δ' les nombres de franges (directement observés) qui mesurent les épaisseurs des lames d'air en A, A', B', C, D et D', la différence des épaisseurs des lames est donnée par

$$\Delta e = \left(n\frac{L}{l} + \beta' + \delta' + \gamma - \alpha - \alpha' - \delta\right)\frac{\lambda}{2}.$$

Si l'on a soin de retoucher au besoin à l'appareil jusqu'à ce que les franges visibles en lumière blanche soient

toutes bien reconnaissables ([1]), les mesures ainsi faites sont rapides et certaines, ce que l'on reconnaît par la concordance complète des mesures effectuées avec les mêmes lames dans des conditions différentes.

Les renseignements fournis par cette méthode et les résultats des mesures des franges de Talbot doivent naturellement être combinés de proche en proche, de manière à éviter l'accumulation des erreurs. Chaque mesure absolue d'épaisseur se trouve ainsi, comme dans les expériences de M. Michelson, en réalité indépendante de toutes les autres.

Le Tableau suivant résume l'ensemble de toutes ces mesures, indique la marche des calculs et fournit les valeurs absolues des épaisseurs à 0°, aux points définis plus haut, des douze étalons.

1° $(W2)_0 = 0^{cm},1979^{\mu},485$.

2° Étude de W′2.

A. Franges des lames minces :

$$W'2 = W2 - 27^{\mu},29 = 0^{cm},1952^{\mu},19.$$

B. Franges de Talbot (moyenne, de même que pour les autres lames, de quatre mesures) :

$t = 19^{\circ},56, \quad H = 75^{cm},48, \quad p = x + 1,872, \quad P = 18475,337.$

Calcul de x : $x + 1,872 = 18475,337 \times 0,195219 = 3606,737.$

$$x = 3604,865; \quad \text{admis} : 3605.$$

$$(W'2)_0 = \frac{3606,872}{18475,337} = 0^{cm},1952^{\mu},26.$$

$$\text{Corrigée} : (W'2)_0 = 0^{cm},1952^{\mu},26.$$

([1]) Lorsque deux lames sont superposées, on donne naissance à un phénomène assez complexe en apparence, parce que l'on se trouve observer dans la même direction un double système de franges larges. On cherche, dans ce cas, à produire, dans l'une et l'autre lame mince, la tache noire centrale, et à modifier les contacts de telle sorte qu'au voisinage des régions étalonnées les franges des deux systèmes soient à peu près rectangulaires.

3° Étude de W4.

A. $W4 = W2 + W'2 - 44^{\mu},50 = 0^{cm},3887^{\mu},25.$

B. $t = 18^{\circ},95,\quad H = 76^{cm},04,\quad p = x + 1,056,\quad P = 18475,227.$

$$x = 7180,727;\qquad \text{admis : } 7181.$$
$$(W4)_0 = 0^{cm},3887^{\mu},40.$$
$$\text{Corrigée : } (W4)_0 = 0^{cm},3887^{\mu},39.$$

4° Étude de W′4.

A. $W'4 = W4 + 66^{\mu},04 = 0^{cm},3953^{\mu},43.$

B. $t = 18^{\circ},27,\quad H = 75^{cm},57,\quad p = x + 1,455,\quad P = 18475,239.$

$$x = 7302,601;\qquad \text{admis : } 7303.$$
$$(W'4)_0 = 0^{cm},3953^{\mu},65.$$
$$\text{Corrigée : } (W'4)_0 = 0^{cm},3953^{\mu},64.$$

5° Étude de W′6.

A. $W'6 = W'4 + W2 + 83^{\mu},00 = 0^{cm},6016^{\mu},12.$

B. $t = 18^{\circ},98,\quad H = 75^{cm},55,\quad p = x + 0,083,\quad P = 18475,290.$

$$x = 11114,873;\qquad \text{admis : } 11115.$$
$$(W'6)_0 = 0^{cm},6016^{\mu},19.$$
$$\text{Corrigée : } (W'6)_0 = 0^{cm},6016^{\mu},18.$$

6° Étude de W6.

A. $W6 = W'6 + 6^{\mu},98 = 0^{cm},6023^{\mu},16.$

B. $t = 19^{\circ},78,\quad H = 75^{cm},89,\quad p = x + 1,376,\quad P = 18475,302.$

$$x = 11126,594;\qquad \text{admis : } 11127.$$
$$(W6)_0 = 0^{cm},6023^{\mu},38.$$
$$\text{Corrigée : } (W6)_0 = 0^{cm},6023^{\mu},37.$$

7° Étude de W8.

A. $W8 = W6 + W2 - 22^{\mu},93 = 0^{cm},7979^{\mu},92.$

B. $t = 18^{\circ},68,\quad H = 76^{cm},09,\quad p = x + 1,850,\quad P = 18475,203.$

$$x = 14741,214;\qquad \text{admis : } 14741.$$
$$(W8)_0 = 0^{cm},7979^{\mu},80.$$
$$\text{Corrigée : } (W8)_0 = 0^{cm},7979^{\mu},79.$$

8° Étude de W'8.

A. W'8 = W8 + 26$^{\mu}$,25 = 0^{cm},8006$^{\mu}$,04.

B. $t = 19°,65$, $H = 76^{cm},07$, $p = x + 0,420$, $P = 18475,270$.

$x = 14790,955$; admis : 14791.

(W'8)$_0$ = 0^{cm},8006$^{\mu}$,06.

Corrigée : (W'8)$_0$ = 0^{cm},8006$^{\mu}$,05.

9° Étude de W'10.

A. W'10 = W6 + W4 − 12$^{\mu}$,85 = 0^{cm},9897$^{\mu}$,91.

B. $t = 18°,04$, $H = 76^{cm},09$, $p = x + 1,237$, $P = 18475,159$.

$x = 18285,309$; admis : 18285.

(W'10) = 0^{cm},9897$^{\mu}$,74.

Corrigée : (W'10)$_0$ = 0^{cm},9897$^{\mu}$,73.

10° Étude de W10.

A. W10 = W'10 − 121$^{\mu}$,00 = 9776,73.

B. $t = 17°,80$, $H = 76^{cm},12$, $p = x + 1,788$, $P = 18475,139$.

$x = 18060,857$; admis : 18061.

(W10)$_0$ = 0^{cm},9776$^{\mu}$,81.

Corrigée : (W10)$_0$ = 0^{cm},9776$^{\mu}$,79.

11° Étude de W20([1]).

A. C_1 = W'10 + 37$^{\mu}$,17 = 0^{cm},9934$^{\mu}$,91.

W20 = C_1 + W'10 + 49$^{\mu}$,50 = 1^{cm},9882$^{\mu}$,12.

B. $t = 17°,62$, $H = 76^{cm},02$, $p = x + 0,158$, $P = 18475,140$.

$x = 36732,337$; admis : 36733.

(W20)$_0$ = 1^{cm},9882$^{\mu}$,48.

Corrigée : (W20)$_0$ = 1^{cm},9882$^{\mu}$,44.

([1]) La différence des épaisseurs de W20 et de W10 + W'10 était un peu trop grande, et les franges de la lame prismatique un peu trop étroites pour la commodité des observations. On a donc pris comme intermédiaire une lame de crown (étalon secondaire de 1^{cm} de

12° Étude de W'20.

A. $W'20 = W20 + 78^{\mu},60 = 1^{cm},9961^{\mu},04$.

B. $t = 19°,76$, $H = 75^{cm},52$, $p = x + 1,586$, $P = 18475,346$.

$$x = 36877,126; \quad \text{admis : } 36877.$$
$$(W'20)_0 = 1^{cm},9960^{\mu},97.$$
$$\text{Corrigée : } (W'20)_0 = 1^{cm},9960^{\mu},94.$$

Ces nombres paraissent être exacts à quelques centièmes de micron près.

DÉTERMINATION DES COURBES D'ÉGALE ÉPAISSEUR.

Si la méthode décrite fournit des résultats d'une grande exactitude, elle a l'inconvénient de ne permettre de mesurer l'épaisseur qu'en une région voisine du bord. Il est donc nécessaire de compléter, pour chaque lame, les données ainsi obtenues, en construisant les courbes d'égale épaisseur, de manière à pouvoir en utiliser, comme épaisseur étalon, telle région que l'on veut.

La même méthode et le même appareil peuvent être utilisés à cet effet, à la condition de séparer, sur une partie de leur parcours, les deux faisceaux interférents, et de déplacer convenablement la lame par rapport à celui qui la traverse, tout en la maintenant constamment normale à sa direction. Soient a le déplacement d'une bande noire du spectre, compté positivement lorsqu'il a lieu vers le rouge, lorsqu'on substitue à la région directement étalonnée une autre région quelconque de la lame, et d la distance de deux franges. L'accroissement correspondant de p, dans la région du spectre

---

Laurent) dont on a déterminé, comme on le voit, l'épaisseur par comparaison avec W'10, après quoi l'on a comparé W20 à $C_1 + W'10$. Les erreurs possibles sont nécessairement doublées. Les nombres inscrits sont les moyennes de deux séries très concordantes de mesures.

qui correspond à la position primitive de la frange est

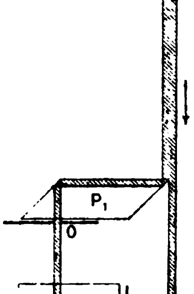
$$\delta p = 2\frac{a}{d},$$

et l'accroissement de l'épaisseur moyenne, si cette frange est voisine du groupe D,

$$\delta e = \frac{a}{d} \times 1^{\mu},083.$$

La séparation des faisceaux a été obtenue par l'artifice imaginé par M. Mascart, qui repose sur l'emploi de deux

Fig. 6.



parallélépipèdes de Fresnel, aussi identiques que possible (largeur $0^m,03$, angle 45°) [1]. Le premier, P_1, se

[1] *Traité d'Optique*, t. I, p. 496. La *fig.* 6 a simplement pour but de figurer la marche de la lumière.

trouvait à une distance de $0^m,16$ de la fente éclairante. La lame était elle-même à $0^m,20$ de la seconde face du parallélépipède, et cette face était recouverte d'un écran blanc, percé d'une ouverture O carrée de $0^{mm},05$ de côté. On voit que, dans ces conditions, la surface éclairée de la lame avait sensiblement les mêmes dimensions (carré de 1^{mm} de côté) que lors des mesures absolues. Cette ouverture O était utilisée pour régler, comme précédemment, chaque fois, l'orientation de la lame par rapport au faisceau.

Le reste de l'appareil demeure à peu près inaltéré, à part un déplacement du réseau de $0^m,03$ latéralement, de $0^m,02$ vers la fente. La boîte métallique qui recouvrait la lame a pu être enlevée sans inconvénient, puisque les corrections de température deviennent inutiles. Deux divisions en millimètres permettaient de connaître les déplacements transversal et en hauteur de la colonne portant la lame étudiée, et, par suite, de déterminer l'abscisse et l'ordonnée de la région traversée par la lumière. L'origine des coordonnées correspond au biseau unique des lames W; pour les lames W', le biseau qui correspond à cette origine a été marqué au crayon; si cette marque venait à s'effacer, une simple mesure au sphéromètre ferait disparaître toute incertitude. L'axe des x est parallèle à l'axe optique.

La marche d'une expérience consistait à amener le faisceau lumineux à traverser la lame au point étalonné ($x = 0,5$; $y = 12,5$). Dans cette position, on relevait au micromètre les positions de deux franges voisines des raies D, et en général comprises dans leur intervalle. On connaissait ainsi leur distance d et la position de l'une d'elles. On observe de même les positions successives de cette dernière lorsqu'on substitue à la première région de la lame une série d'autres correspondant à une même ordonnée et à une série d'abscisses convenablement choi-

sies (¹). Ces déplacements de la frange étant toujours faibles et en tous cas progressifs, il n'y a jamais eu d'ambiguïté sur le signe de a ni sur sa véritable valeur. Afin d'éviter toute erreur provenant d'un changement dans l'appareil ou d'une variation progressive de température, on reprenait la même série de mesures en sens inverse, en terminant par le point étalonné. On adoptait, pour chaque région, la moyenne des deux mesures correspondantes. On a effectué, pour chaque lame, deux séries distinctes de mesures, correspondant aux mêmes valeurs de x et de y; leurs résultats ont toujours été remarquablement concordants.

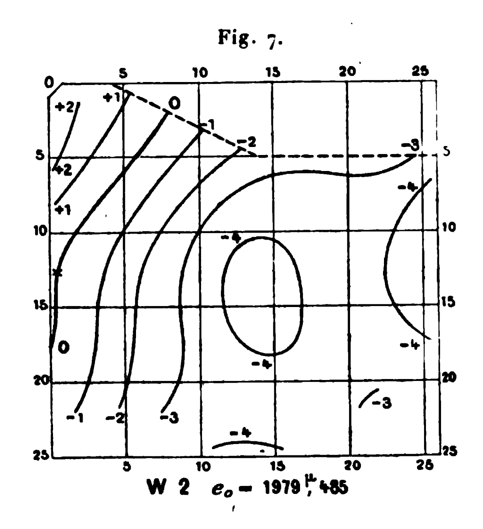
Au moyen des données ainsi obtenues, on peut construire, pour chacune des valeurs de y, une courbe dont les abscisses sont celles de x, et les ordonnées celles de δe; ces courbes permettent de déterminer, pour chacune de ces valeurs de y, les abscisses des points qui correspondent à une série de valeurs de δe, variant par *dixièmes de micron* ($\delta e = \pm 0^{\mu},1$; $0^{\mu},2$; ...). Grâce à ce fait que dans toutes les séries d'expériences relatives à une même lame, correspondant à diverses valeurs de y, les valeurs de x correspondant aux régions étudiées ont été choisies les mêmes, on a pu construire de même une seconde série de courbes auxiliaires analogues, correspondant à une même valeur de x, les variables étant alors y et δe. L'ensemble de toutes ces données conduit immédiatement, sans qu'il soit nécessaire d'entrer dans plus de détails, au tracé des courbes d'égale épaisseur *de dixième en dixième de micron,* correspondant aux douze lames étudiées. Celles qui correspondent à quatre de ces lames sont reproduites dans les *fig.* 7 à 10. Je citerai, à titre d'exemple,

(¹) Les régions étudiées sont plus rapprochées au voisinage des bords, à cause de leur courbure toujours plus prononcée.

les données numériques ayant conduit à la construction de la *fig.* 8 :

x.	y.	Δe.	x.	y.	Δe.
mm	mm	μ	mm	mm	μ
0,5	12,5	0,00	13,5	18	— 0,12
0,5	7	— 0,21	13,5	22	— 0,34
0,5	18	+ 0,01	13,5	24	— 0,40
2,5	12,5	— 0,01	20,5	12,5	— 0,27
2,5	7	— 0,21	20,5	7	— 0,44
2,5	18	— 0,02	20,5	3	— 0,59
2,5	22	— 0,17	20,5	1	— 0,64
6,5	12,5	+ 0,03	20,5	18	— 0,46
6,5	7	— 0,13	20,5	22	— 0,48
6,5	3	— 0,17	20,5	24	— 0,52
6,5	1	— 0,24	24,5	12,5	— 0,53
6,5	18	— 0,06	24,5	7	— 0,56
6,5	22	— 0,24	24,5	3	— 0,70
6,5	24	— 0,27	24,5	18	— 0,69
13,5	12,5	+ 0,04	21,5	12,5	— 0,64
13,5	7	— 0,10	21,5	7	— 0,64
13,5	3	— 0,29	21,5	18	— 0,78
13,5	1	— 0,36			

Fig. 7.



Ces figures donnent lieu à quelques remarques. Pour certaines lames, les courbes auxiliaires dont on a indiqué

Fig. 8.

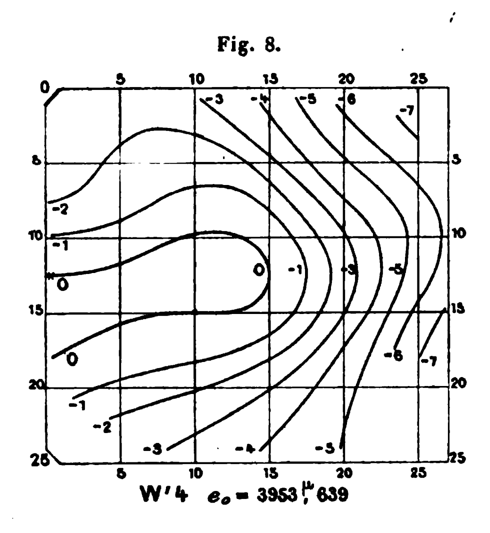
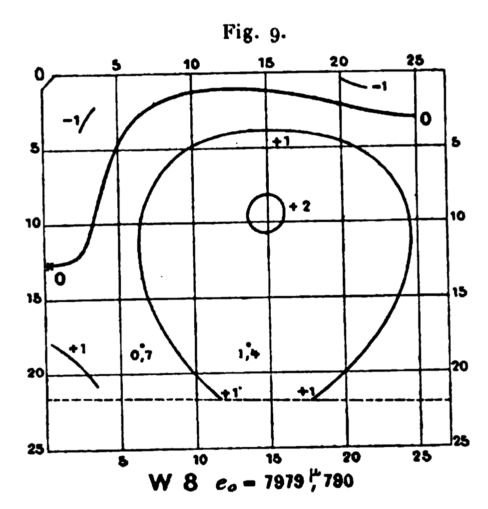


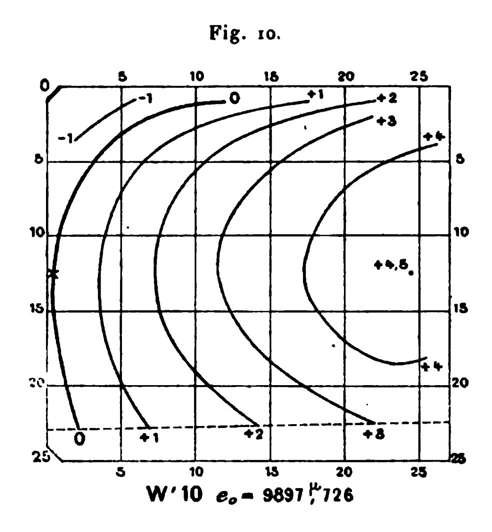
Fig. 9.



le tracé semblèrent présenter une complexité singulière. L'examen des franges des lames minces (en lumière homo-

gène), produites entre l'une ou l'autre des faces de l'une de ces lames et un plan de verre, en donna l'explication. Il existait en réalité, le long de lignes droites, marquées en pointillé dans les *fig.* 7, 9 et 10, de brusques variations d'épaisseur, mises en évidence par de brusques solutions de continuité des franges obtenues. Il s'agit manifestement d'une conséquence singulière de l'existence de macles qu'il serait impossible de déceler autrement. Cet examen des franges des lames minces fournit en même temps deux séries de renseignements précieux : il permet

Fig. 10.



de reconnaître les plans de contact des cristaux accolés; si, d'autre part, on a soin d'amener ces franges à être à peu près normales aux lignes de variation brusque d'épaisseur, on peut apprécier à $\frac{1}{10}$ de frange près, soit à $0^{\mu},03$ près, la valeur de ces variations, et utiliser ces renseignements pour le tracé des courbes. Quelques-unes de ces variations brusques ont été trop faibles pour qu'on pût en tenir compte. Pour la plupart de ces macles, de trop petite étendue, ou produisant des effets trop complexes,

on a renoncé à tracer les courbes d'égale épaisseur correspondantes. Ce sont des régions inutilisables des lames. Une seule de ces macles (lame W'6) envahit une région un peu étendue de la lame. Une circonstance heureuse a été que son influence ne se fait guère sentir que près des bords.

Si, à part ces défauts, les surfaces des lames, sur la majeure partie de leur étendue, sont suffisamment planes et parallèles, leur courbure est trop sensible, au voisinage des angles, pour que ces régions des lames puissent être utilisées. On n'a pas tracé les courbes d'égale épaisseur correspondantes.

Grâce à ce fait que les lames ont été réduites après achèvement du polissage, les courbes d'égale épaisseur ont pu être tracées jusqu'aux bords, du moins sur la majeure partie de leur longeur. Une seule lame, W'20, fait exception. Cela tient à ce que, ayant été reconnue trop prismatique, elle a dû être retournée au constructeur. On a dû limiter le tracé des courbes, pour trois des côtés, à 2^{mm} des bords. J'avais recommandé de soigner tout particulièrement la région qui devait être directement étalonnée. Cette condition a été remplie d'une manière fort satisfaisante. La lame est restée encore un peu prismatique. La crainte d'en altérer encore davantage la forme a fait renoncer à une nouvelle retouche (1).

(1) Cette lame se trouve être précisément celle à laquelle étaient relatives les mesures citées dans ma Communication à la Société de Physique (avril 1893). Son épaisseur a été naturellement un peu diminuée.

DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES VAPEURS.

CINQUIÈME PARTIE.

ÉTUDE SUR LA VAPEUR D'ALCOOL EN RAPPORT AUX LOIS DE BOYLE ET DE GAY-LUSSAC;

PAR M. ANGELO BATTELLI,
Professeur de Physique expérimentale à l'Université de Pise.

1. Les expériences de ce travail ont été faites avec le même appareil qui m'a déjà servi dans l'étude analogue de la vapeur du sulfure de carbone.

La purification de l'alcool a été faite avec les plus grands soins. D'abord j'ai maintenu, pendant trois jours, l'alcool déjà distillé sur la chaux vive pulvérisée; ensuite j'ai distillé le liquide décanté, et finalement j'ai enlevé les dernières traces d'humidité avec de nouvelles distillations sur la potasse caustique dans le vide.

2. Ces résultats généraux des expériences montrent que la vapeur d'alcool, de même que les autres substances étudiées par moi, présente le phénomène suivant : la tension de la vapeur augmente encore, après que la condensation a commencé, à mesure que la vapeur se liquéfie; bien que pour l'alcool cela arrive seulement à une haute température, et moins sensiblement que pour les autres substances.

En outre, en calculant les rapports $\frac{p''}{p'}$ (entre les valeurs p'' correspondant à la pression dans le premier moment de la condensation, et les valeurs p' correspondant aux tensions maximum) et les rapports $\frac{\Delta p}{\Delta v}$ (entre les augmen-

tations subies par les pressions et les diminutions produites dans les volumes, jusqu'à atteindre les tensions maximum à partir du premier moment de la condensation), on voit que les premiers ont la tendance à diminuer légèrement à mesure que la température s'élève; tandis que les rapports $\frac{\Delta p}{\Delta \varphi}$ vont en augmentant avec l'élévation de la température.

3. J'ai appliqué la formule de Biot aux valeurs des tensions maximum de la vapeur d'alcool :

$$\log p = a + b\alpha^t + c\beta^t.$$

Ces constantes sont respectivement égales à

$$a = 5{,}0751023,$$
$$b = 0{,}0435271, \qquad \log b = \bar{2}{,}6387597,$$
$$c = -4{,}0217800, \qquad \log c = 0{,}6044184,$$
$$\log \alpha = 0{,}00336681,$$
$$\log \beta = \bar{1}{,}99683015.$$

Pour montrer comment la formule s'applique bien aux résultats expérimentaux, je rapporte dans la Table ci-après les valeurs des tensions maximum données par l'observation dans la colonne p'_0; et vis-à-vis de ces valeurs, dans la colonne p'_c, les valeurs relatives obtenues par le calcul.

TABLE A.

t.	p'_0.	p'_c.	t.	p'_0.	p'_c.
°			°		
— 16,26	4,00	3,8511	79,10	789,65	790,803
— 12,06	5,32	5,2838	99,83	1694,40	1691,14
— 8,54	6,84	6,8277	134,86	4957,2	4954,76
— 1,85	11,78	12,003	150,05	7415,1	74144,35
5,40	17,62	17,943	178,41	14203,5	14287,37
8,75	22,42	22,335	198,22	20649,1	21414,22
16,22	35,21	35,642	215,44	29100,2	29743,5
20,41	45,55	45,824	231,46	37515,2	39369,7
25,33	56,62	57,605	239,52	44151,6	44991,7
58,46	332,45	330,282			

MM. Regnault [1], Ramsay et Joung [2] ont aussi déterminé, jusqu'à de hautes températures, les tensions maximum de la vapeur d'alcool ; et ils en tirèrent respectivement les constantes de la formule de Biot.

Je crois utile de comparer, dans la Table suivante, les valeurs qu'on obtient de la formule calculée par moi et celles qu'on obtient des formules calculées par MM. Regnault, Ramsay et Joung.

La colonne p'_R contient les valeurs d'après Regnault, la colonne p'_{RY} les valeurs d'après MM. Ramsay et Joung, et la colonne p'_B les valeurs calculées avec ma formule.

TABLE B.

t.	p'_R.		p'_{RY}.	p'_B.
°	mm	mm	mm	mm
— 15	4,69	5,10	»	4,234
— 10	6,58	6,47	»	6,153
— 5	9,21	9,09	»	8,824
0	12,83	12,70	12,24	12,498
5	17,73	17,62	»	17,488
10	24,30	24,23	23,73	24,180
15	33,02	32,98	»	33,061
20	44,48	44,46	43,97	44,712
25	59,35	59,37	»	59,843
30	78,49	78,52	78,11	79,280
35	102,87	102,91	»	103,969
40	133,64	133,69	133,42	135,250
45	172,14	172,18	»	174,288
50	219,88	219,90	219,82	222,584
55	278,61	278,59	»	281,646
60	350,26	350,21	350,21	353,798
65	436,99	436,90	»	440,952
70	541,21	541,15	540,91	546,721
75	665,52	665,54	»	671,545
80	812,76	812,91	811,81	817,115
85	985,97	985,40	»	994,066

(1) *Mém. de l'Acad. des Sciences*, t. XXVI, p. 349.
(2) *Philos. Trans. of the Roy. Society*, Parte I, p. 123 ; 1886.

t.	p'_{R}.		p'_{RY}.	p'_{B}.
°	mm	mm	mm	mm
90	1188,43	1189,30	1186,5	1196,409
95	1423,52	1425,13	»	1430,528
100	1694,92	1697,55	1692,3	1703,395
105	2006,34	2010,38	»	2013,907
110	2361,63	2367,64	2359,8	2373,984
115	2764,74	2773,40	»	2783,630
120	3219,68	3231,73	3223,0	3234,670
125	3730,41	3746,88	»	3757,954
130	4301,04	4323,00	4318,7	4330,719
135	4935,40	4964,22	»	4923,621
140	5637,00	5674,59	5686,6	5710,809
145	6410,62	6458,10	»	6508,531
150	7258,73	7318,40	7368,7	7392,517
160	»	»	9409,9	9423,804
170	»	»	11858	11904,63
180	»	»	14764	14777,09
190	»	»	18185	18183,05
200	»	»	22182	22183,05
210	»	»	26825	26812,25
220	»	»	32196	32173,50
230	»	»	38389	38387,37
240	»	»	45519	45482,81

L'accord des résultats de ma formule avec ceux des formules de MM. Regnault, Ramsay et Joung est assez satisfaisant.

4. J'ai ensuite cherché les valeurs des volumes spécifiques de la vapeur saturée aux différentes températures. Dans ce but, comme j'avais déjà procédé pour les substances précédentes, j'ai construit les isothermiques jusqu'au point appartenant au premier moment de la condensation; et j'ai ensuite continué chaque courbe, d'après sa marche, jusqu'à rencontrer la parallèle à l'axe de l'abscisse conduite depuis l'ordonnée de la tension maximum. Le volume correspondant au point de rencontre représentait le volume de la vapeur à l'état de saturation complète.

Les volumes de la vapeur saturée se trouvent rapportés dans la Table suivante, sous la lettre v_s, tandis que sous la lettre v'_s on a les volumes de la vapeur dans le premier moment de la condensation; dans la même Table, les colonnes δ_s et δ'_s renferment les densités rapportées à l'air correspondant aux deux états de la vapeur susindiqués.

TABLE C.

t.	v_s.	δ_s.	v'_s.	δ'_s.
— 16,24	86278,5	1,60201	»	»
— 12,06	65874,2	1,60335	»	»
— 8,54	51886,0	1,60465	»	»
— 1,85	30852,6	1,60665	»	»
5,40	21152,4	1,60499	»	»
8,75	16806,3	1,61041	»	»
16,22	10975,5	1,61190	»	»
20,41	8589,8	1,61514	»	»
24,33	6990,9	1,61792	»	»
58,46	1316,40	1,63161	1317,47	1,62922
79,10	582,82	1,64830	582,97	1,64793
99,83	283,152	1,67437	283,548	1,67242
134,86	100,900	1,75716	101,390	1,74964
150,05	67,400	1,82416	67,556	1,82335
178,41	34,351	1,99396	34,619	1,98059
198,22	22,564	2,17976	22,856	2,15660
215,64	14,910	2,42736	15,106	2,40017
231,46	10,148	2,85610	10,301	2,81983
239,52	7,791	3,20372	»	»

Avec les valeurs de v_s, v'_s, δ_s, δ'_s, prises comme ordonnées, et en prenant les températures comme abscisses, j'ai décrit les courbes qu'on trouve dans la Table I, indiquées successivement avec les n°s 1, 2, 3, 4.

Le millimètre dans les abscisses représente 2° de température, et dans les ordonnées il représente 200^{cc} pour les courbes des volumes, et la valeur de 0,02 pour les courbes des densités. En outre, l'origine des volumes est *zéro*, celui de la densité est 1,600. Comme on voit, les

deux courbes des volumes v_s et v'_s, dans une si petite échelle, coïncident ensemble.

5. Dans la Table II j'ai dessiné les isothermiques de la vapeur d'alcool sur une petite échelle. Elles sont divisées en cinq groupes.

Les courbes du premier groupe correspondent aux températures $-16°,24$; $-12°,06$; $-8°,54$; $-1°,85$; $+5°,40$. Elles sont dessinées à trait continu. Dans les abscisses, 1^{mm} représente 1000^{cc}, et dans les ordonnées, $\frac{1}{5}$ de millimètre de mercure. L'origine des axes auxquels se rapporte le groupe, présente, par rapport au système des axes de la Table, les coordonnées

$$v = -21152,4,$$
$$p = -3,08.$$

Les isothermiques du second groupe (marquées par des points) sont celles des températures $+8°,75$; $16°,22$; $20°,41$; $24°,33$. Elles se rapportent à un système d'axes, dont l'origine, par rapport au système de la Table, a pour coordonnées

$$v = 0,$$
$$p = -9,70;$$

et, dans les abscisses, 1^{mm} correspond à 400^{cc}, et dans les ordonnées, à 0^{mm},5 de mercure.

Les courbes représentant les températures de $58°,46$; $79°,1$; $99°,83$ composent le troisième groupe et sont dessinées par des points et par des traits. L'origine des axes de ce groupe a, par rapport aux axes de la Table, les coordonnées

$$v = 0,$$
$$p = 100;$$

et 1^{mm} dans les abscisses représente 40^{cc}, et dans les ordonnées la pression de 20^{mm} de mercure.

Les courbes du quatrième groupe (dessinées par des traits interrompus) appartiennent aux températures de 134°,86; 150°,05; 198°,22; 215°,64. Pour celles-ci, on n'a pas transporté les coordonnées; et 1^{mm} dans les abscisses vaut 20^{cc}, et dans les ordonnées, 400^{mm} de mercure.

Enfin, le cinquième groupe d'isothermiques est dessiné par des traits alternant avec deux points. Dans celui-ci, 1^{mm} dans les abscisses représente 6^{cc}, et dans les ordonnées, 1000^{cc}. L'origine des axes de ce groupe a, par rapport aux axes de la Table, les coordonnées

$$v = -240$$
$$p = +35000.$$

Le Tableau des isothermiques nous donne le moyen de déterminer le point critique. Mais, n'ayant plus obtenu la condensation à 241°,66, j'ai dû construire de brefs traits d'isothermiques avec des déterminations faites aux températures de 240°,1; 240°,8; 241°,2; températures obtenues successivement avec de grands efforts par l'ébullition d'une même qualité de pétrole fractionné. Les traits de ces isothermiques se trouvent sur une petite échelle dans la Table I; ainsi j'ai pu reconnaître que la température critique se trouve entre 241°,2 et 241°,6. J'ai pris comme valeur plus approximative

$$t_c = 241^{\circ},4,$$

et elle correspond à

$$p_c = 47^{mm},348, \qquad v_c = 4^{cc},38,$$

6. Du même Tableau des isothermiques dessinées sur une grande échelle, j'ai déduit les volumes pris par la vapeur aux différentes températures sous les pressions de

5^{mm}; 10^{mm}; 30^{mm}; 200^{mm}; 300^{mm}; 500^{mm}; 800^{mm}; 2000^{mm}; 5000^{mm}; 10000^{mm}; 20000^{mm}; 30000^{mm}; et j'ai calculé sous chaque pression les coefficients de dilatation pour des intervalles successifs de température, au moyen de la formule habituelle

$$k = \frac{v_1 - v_2}{v_2 t_1 - v_1 t_2}.$$

On trouve ainsi que :

1° Les coefficients de dilatation de la vapeur d'alcool, sous pression constante, augmentent avec la diminution de la température, et d'autant plus rapidement que la vapeur se rapproche de la liquéfaction;

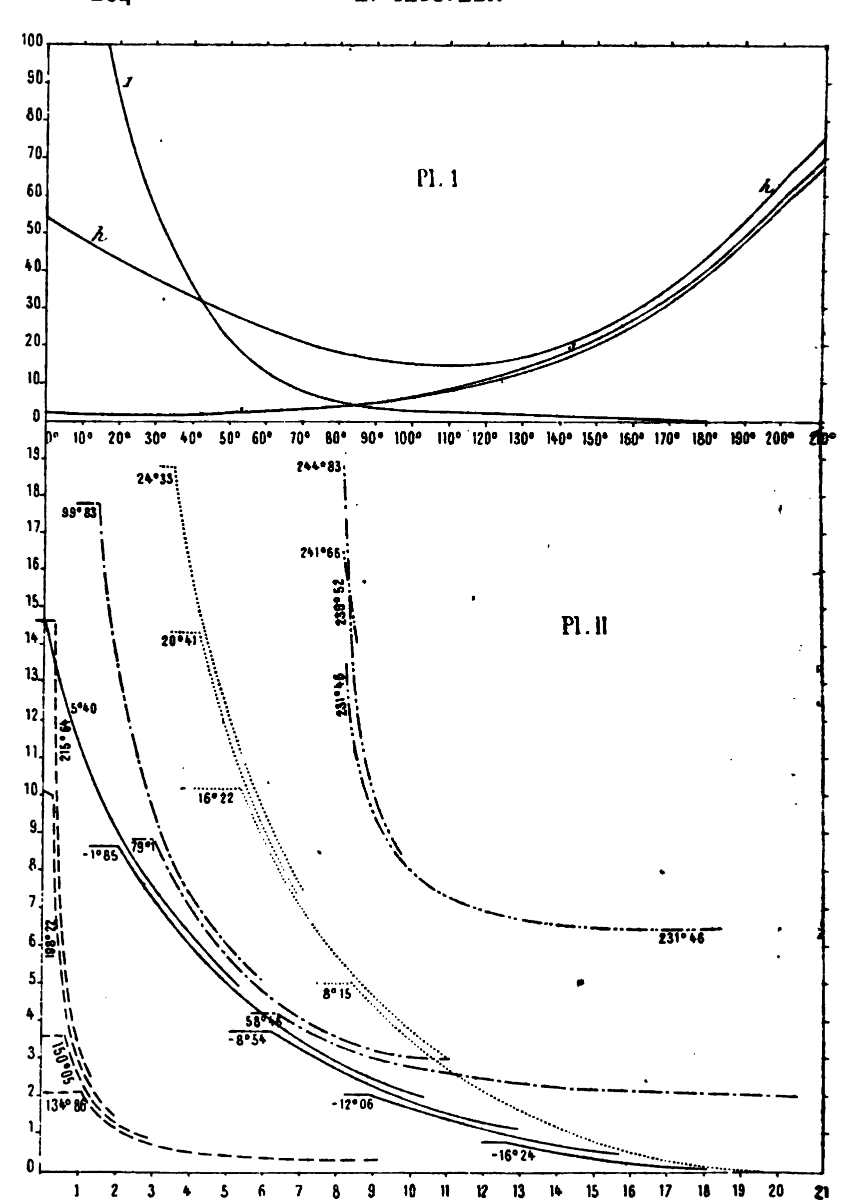
2° Les valeurs absolues des mêmes coefficients, et leurs variations dans les mêmes limites de température, augmentent avec l'élévation de la pression sous laquelle se trouve la vapeur.

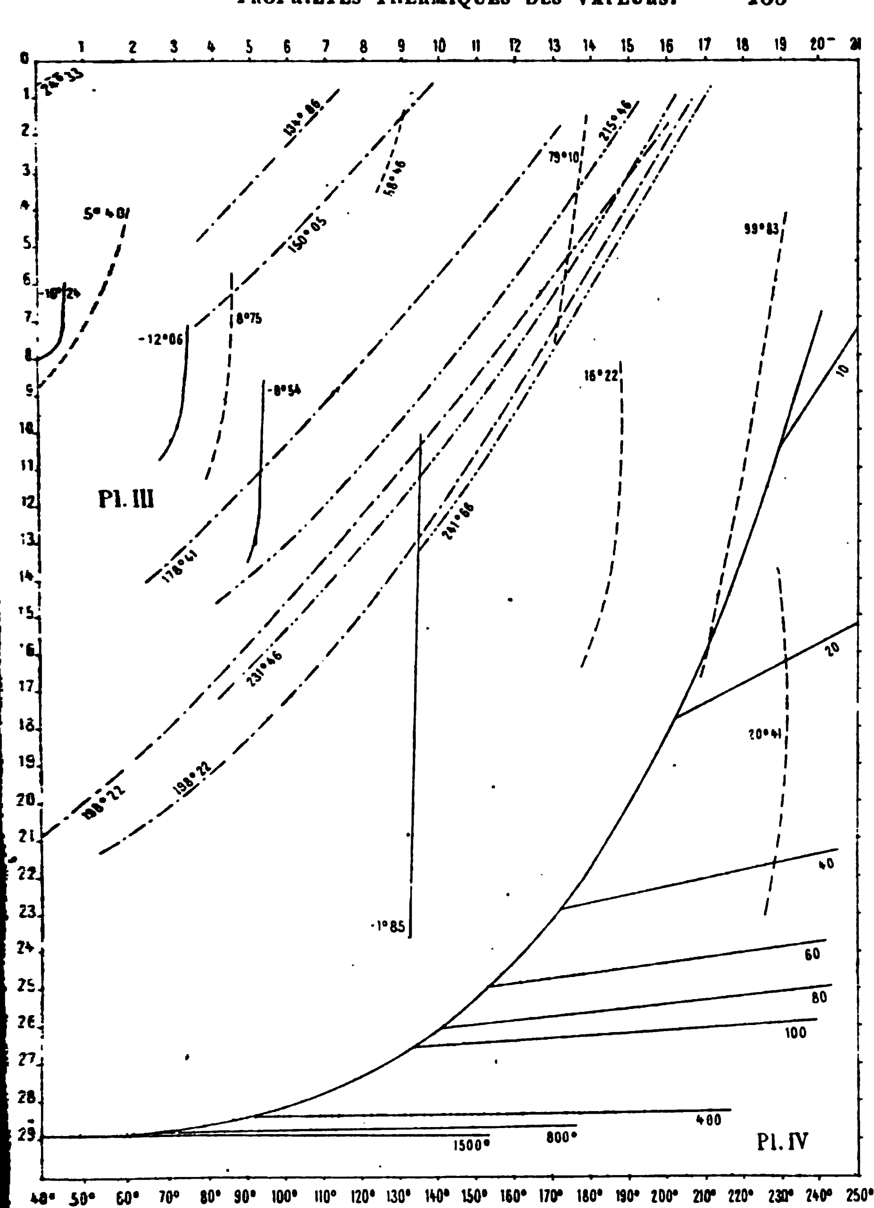
7. Des mêmes isothermiques j'ai déduit les valeurs des pressions correspondant à volumes égaux de 1^{gr} de vapeur, pour les températures successives; et, avec ces valeurs, j'ai ensuite composé les *courbes d'égal volume* ou *isochores*, qu'on trouve dessinées sur une petite échelle dans la Table IV, où le millimètre dans les abscisses représente 2° de température, et, dans les ordonnées, représente 400^{mm} de pression.

Dans la même table on trouve la courbe des tensions maximum de la vapeur, laquelle réunit les extrémités de toutes les isochores. Sur chaque isochore j'ai, en outre, choisi, à des intervalles différents, autant de couples assez proches pour pouvoir calculer, avec une bonne approximation, le rapport $\frac{1}{p}\frac{dp}{dt}$, c'est-à-dire le coefficient d'augmentation de pression à volume constant.

Les valeurs ainsi déduites nous disent que :

1° Les coefficients d'augmentation de pression, pour


Pl. I
Pl. II
24°33
244°83
99°83
241°66
239°52
20°41
231°46
5°40
215°64
16°22
-1°85
79°1
231°46
198°22
8°15
58°46
-8°54
150°05
-12°06
134°86
-16°24



Pl. III
Pl. IV
134°86
150°05
58°46
79°10
215°46
5°40
-18°24
8°75
-12°06
-8°54
178°41
99°83
16°22
241°66
231°46
198°22
20°41
-1°85
10
20
40
60
80
100
400
800°
1500°
48° 50° 60° 70° 80° 90° 100° 110° 120° 130° 140° 150° 160° 170° 180° 190° 200° 210° 220° 230° 240° 250°

un volume donné, vont en diminuant avec l'augmentation de la température;

2° Les variations deviennent plus rapides à mesure que les volumes sont plus petits;

3° Pendant que les volumes vont en augmentant, les valeurs absolues de ces coefficients diminuent.

8. *De quelle façon se comporte la vapeur d'alcool par rapport à la loi de Gay-Lussac.* — On peut avoir d'un seul coup d'œil une idée de la manière dont se comporte la vapeur d'alcool vis-à-vis de la loi de Boyle, en décrivant aussi pour cette vapeur, comme on l'a déjà fait pour les vapeurs des substances précédentes, les courbes représentant à chaque température les valeurs des produits pv en fonction des pressions. Ces courbes seront rapportées sur une petite échelle dans la Table III, et seront distinguées en cinq groupes.

Celles du premier groupe, dessinées à trait continu, correspondent aux températures de $-16°,24$; $-12°,06$; $-8°,54$; $-1°,85$. Pour celles-ci, 1^{mm} sur les abscisses représente la pression de $\frac{1}{10}$ de millimètre de mercure, et, sur les ordonnées, la valeur 400. L'origine du système auquel sont rapportées les courbes a, par rapport aux axes de la Table, les coordonnées

$$x = 0,$$
$$y = -345,114.$$

Les courbes du second groupe, dessinées par des points, représentent les températures de $+5°,40$; $8°,75$; $16°,22$; $20°,41$. Dans celle-ci, 1^{mm} sur les abscisses vaut $0^{mm},25$ de mercure, et sur les ordonnées, 200 unités pv. L'origine des ordonnées a été transportée en bas de la quantité 372,705.

Dans le troisième groupe sont comprises les courbes

des températures 24°,33; 5?°,46; 79°,10; 99°,83; et elles sont dessinées par des traits. Le millimètre sur les abscisses représente 20mm de mercure, et sur les ordonnées 1000 unités pv; tandis que l'origine des ordonnées a été transportée en bas de 395,825.

Dans le quatrième groupe, les courbes, dessinées par des points et par des traits, représentent les températures 134°,8; 150°,05; 170°,41; 198°,22. Ici, sur les abscisses, 1mm correspond à 200mm de mercure, et sur les ordonnées à 2000 unités pv. L'origine des ordonnées a été transportée en bas de 465,926.

Finalement, au cinquième groupe, appartiennent les courbes représentant les températures de 215°,64; 231°,46; 239°,52; 241°,66. Pour celles-ci, 1mm représente sur les abscisses 400mm de mercure, et sur les ordonnées 400 unités pv. L'origine des axes auxquels les courbes sont rapportées a, par rapport aux axes de la Table, les ordonnées

$$x = 0,$$
$$y = -344,824.$$

De ces courbes j'ai en outre extrait les valeurs des produits $p_1 v_1$, correspondant pour chaque température à l'état de gaz; et j'ai ensuite calculé les valeurs de a dans la formule $\frac{p_1 v_1}{pv} = 1 + a$.

TABLE D.

Température = — 1°,85.

p.	a.	p.	a.
6,96	0,00021	9,09	0,00159
7,37	0,00048	9,71	0,00145
7,88	0,00023	10,40	0,00178
8,29	0,00104	11,63	0,00183
8,80	0,00079	11,78	0,00208

Température = + 24°,33.

p.	α.	p.	α.
33,10	0,00006	44,86	0,00305
36,22	0,00057	54,54	0,00332
39,65	0,00166	56,21	0,00372
42,35	0,00272	56,62	0,00385

Température = 58°,46.

p.	α.	p.	α.
124,92	0,00133	221,58	0,00486
140,20	0,00158	247,18	0,00490
175,10	0,00152	269,05	0,00525
200,22	0,00284	332,45	0,00771
216,20	0,00347		

Température = 99°,83.

p.	α.	p.	α.
511,20	0,00044	915,15	0,00876
518,15	0,00076	993,50	9,00960
542,70	0,00084	1167,20	0,01338
627,35	0,00332	1289,00	0,01661
675,20	0,00414	1575,30	0,02254
757,80	0,00565	1694,40	0,02497

Température = 134°,86.

p.	α.	p.	α.
676,2	0,00128	2630,55	0,03682
700,05	0,00019	2962,7	0,04169
788,1	0,00274	3462,4	0,05189
892,3	0,00482	4031,8	0,06391
1026,8	0,00671	4597,7	0,07626
1210,4	0,00917	4957,2	0,08141
1688,8	0,01788		

Température = 178°,41.

p.	α.	p.	α.
1550,2	0,00530	6399,1	0,07361
1653,6	0,00885	7650,9	0,09766
1901,5	0,01146	9031,7	0,12315
2326,6	0,01656	10162,3	0,14493
2790,8	0,02184	10957,1	0,16070
3720,5	0,03385	12501,4	0,19191
4466,2	0,04599	13952,9	0,17951
5368,7	0,05756	14203,5	0,23180

p.	*a*.	*p*.	*a*.
	Température = 215°,64.		
2282,9	0,00253	12260,0	0,11891
2661,5	0,00650	18608,3	0,22077
3440,5	0,01453	20961,3	0,27052
3951,6	0,01670	23965,8	0,34381
5029,9	0,02958	26156,4	0,37367
6505,0	0,04625	28079,6	0,43289
7520,8	0,05913	29100,2	0,46112
9311,5	0,07974		
	Température = 239°,52.		
2541,6	0,00150	12662,0	0,10145
2708,5	0,00151	22846,9	0,22778
3230,4	0,00902	28230,8	0,32006
3509,8	0,01154	31512,4	0,38887
3812,5	0,01775	33510,7	0,44123
4721,6	0,02451	35121,0	0,48898
5908,7	0,03573	37951,4	0,58910
7284,0	0,04286	41580,0	0,76612
8021,3	0,05489	42675,6	0,84392
9538,2	0,08658	44151,8	0,96758

Elles montrent :

1° Que les valeurs de *a* augmentent, pour chaque température, toujours plus rapidement à mesure que l'état de saturation se rapproche ;

2° Que les mêmes valeurs, à proximité de la saturation, vont en augmentant avec l'élévation de la température.

9. J'ai tiré, en outre, des mêmes courbes des produits pv en fonction des pressions, les valeurs des pressions p_1 et ensuite les valeurs des volumes v_1, auxquels on peut dire que la vapeur commence à se comporter comme un gaz ordinaire.

Ces valeurs se trouvent rapportées ici :

TABLE E.

t.	p_1.	v_1.	t.	p_1.	v_1.
°			°		
−16,24	3,40	101765	79,10	265,00	1750,00
−12,06	4,00	87975,0	99,83	490,00	1003,57
− 8,54	4,90	72673,5	134,86	650,50	832,154
− 1,85	5,90	61728,8	150,05	830,00	680,241
+ 5,40	8,45	44307,7	178,41	1368,0	439,328
8,75	11,20	33714,3	198,22	1598,0	392,053
16,22	20,00	19372,4	215,64	1790,0	362,627
20,41	29,10	13460,5	231,46	2050,0	324,390
24,33	35,40	11224,6	239,52	2300,0	294,987
58,46	121,00	3644,71	241,66	2400,0	283,958

Cette Table montre, comme du reste j'ai aussi trouvé pour les vapeurs des substances précédentes, que les valeurs des pressions p_1 vont toujours en augmentant et celles des volumes v_1 toujours en diminuant avec l'élévation de la température.

10. J'ai aussi fait l'application de ces résultats aux formules de Herwig et de Clausius, ou, pour mieux m'expliquer, j'ai calculé aux différentes températures les valeurs du coefficient que, dans la formule $\frac{p_1 v_1}{p v} = c\sqrt{T}$, Herwig avait cru invariable, et j'ai déterminé les constantes de la formule de Clausius, sous la forme que j'avais adoptée pour les vapeurs étudiées précédemment par moi.

Il résulte de ces calculs que les valeurs de c dans la formule d'Herwig, pour la vapeur d'alcool, vont en diminuant jusqu'à 100° environ; après ce point, les valeurs commencent à augmenter continuellement avec la température. L'allure de ces variations est bien représentée par la courbe distinguée avec la lettre h dans la Table I, qui a été construite en prenant comme abscisses les températures et comme ordonnées les valeurs de c.

Un millimètre dans les abscisses représente un degré, et, dans les ordonnées, le numéro 0,0002. En outre, l'origine des ordonnées est transportée en bas de 0,05.

Pour les constantes de la formule de Clausius, prise dans la forme que je lui ai donnée par l'avant

$$p = \frac{RT}{v - a} - \frac{mT^{\mu} - nT^{\nu}}{(v + \beta)^2},$$

il résulte les valeurs suivantes :

$$R = 1343,80,$$
$$m = 432,44.9000,$$
$$n = 14.10^{-8},$$
$$\mu = 0,71373,$$
$$\nu = 4,7151,$$
$$d = 0,941,$$
$$\beta = 0,851.$$

11. Avec la formule de Clausius on peut calculer approximativement les valeurs des éléments critiques. Bien que les plus récentes expériences nous portent à croire qu'à la température critique (définie par l'isothermique qui ne possède plus le trait rectiligne) il n'existe pas une égalité de densité entre le liquide et la vapeur, toutefois, cette isothermique peut toujours être considérée comme celle qui présente un point d'inflexion, où la tangente est parallèle à l'axe des volumes. Et alors on tire de la formule de Clausius

$$v_c = a + 2\gamma;$$
$$\frac{mT_c^{-\mu} - nT_c^{\nu}}{T_c} = \frac{27}{8} R\gamma;$$
$$p_c = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{\gamma},$$

où

$$\gamma = d + \beta.$$

En substituant les valeurs des constantes marquées ci-dessus, on obtient

$v_c = 4^{cc},525,$
$T_c = 513^{o},1$ (comptée depuis le zéro absolu),
$p_c = 48^{mm},096.$

Par l'expérience, on avait obtenu

$$v_c = 4^{cc},38; \qquad T_c = 514^{o},4; \qquad p_c = 47^{mm},348.$$

Donc l'accord entre les résultats de l'expérience et du calcul peut être jugé comme assez bon.

12. On aura une autre vérification de la formule de Clausius par la relation

$$R' = \frac{2153,05}{1,59479} = 1349,7,$$

où le numérateur 2153,05 est la valeur de R appartenant à l'air, et 1,59479 est la densité théorique de la vapeur d'alcool.

La valeur de R′, donnée par cette relation, concorde bien avec celle employée dans la formule de Clausius.

13. J'ai finalement calculé aussi pour la vapeur d'alcool le nombre de groupes moléculaires de deux molécules qui, à l'état de condensation incipiente, peuvent se former aux différentes températures. Ces nombres se trouvent dans la Table suivante et se rapportent chacun à 1000 molécules simples, c'est-à-dire qu'ils ont été calculés au moyen de la formule

$$n = \frac{d_1 - d}{d} = 1000,$$

où n est le nombre des molécules doubles sur 1000 molécules de la vapeur, d et d_1 sont respectivement la densité théorique et la densité dans le premier moment de la condensation.

TABLE F.

t.	p.	n.	t.	p.	n.
°	mm		°	mm	
−16,24	4,00	4,5272	79,10	789,62	33,321
−12,06	5,32	5,3675	99,83	1694,00	48,677
− 8,54	6,84	6,1826	134,86	4954,4	97,097
− 1,85	11,78	7,4367	150,05	7401,2	143,32
+ 5,40	17,62	8,7159	178,41	14188,7	241,91
8,75	22,42	9,7944	198,22	20604,0	352,28
16,22	35,21	10,729	215,64	29048,0	505,01
20,41	45,55	12,760	231,46	37432,0	768,15
24,33	56,62	14,503	239,53	44151,8	1008,900
58,46	332,44	21,589			

Cette Table montre que le nombre des groupes moléculaires de 2 molécules, qui se forment dans la vapeur d'alcool dans le premier moment de la condensation, augmente rapidement avec la température, quand celle-ci est élevée; et que, au-dessus de la température critique, il doit se former, par des compressions suffisantes, même des molécules triples, quadruples, etc.

CONCLUSIONS.

14. Les expériences que nous avons rapportées peuvent se résumer dans les conclusions suivantes :

1° La tension de la vapeur d'alcool dans le premier moment de la condensation, à des températures supérieures à 50°C., se montre un peu plus petite que la tension maximum de cette même vapeur : les rapports entre les deux tensions ont tendance à diminuer à mesure que la température s'élève. Au contraire, le rapport entre les différences de ces mêmes tensions et la diminution correspondante de volume de la vapeur augmentent avec la température.

2° Les tensions maximum de la vapeur d'alcool sont bien représentées par la formule de Biot, depuis — 16° jusqu'à + 240° C.

3° Les valeurs des produits pv de la pression par le volume, appartenant à l'état de saturation, vont d'abord en augmentant avec l'élévation de la température jusqu'à 140°C. environ, et, à partir de cette température, vont ensuite toujours en diminuant.

4° Les coefficients de dilatation de la vapeur d'alcool sous pression constante augmentent avec la diminution de la température, et d'autant plus rapidement que la vapeur se rapproche davantage de la saturation. Si la pression (sous laquelle se trouve la vapeur) augmente, il y a aussi augmentation, entre les mêmes limites de température, des valeurs absolues des coefficients : leurs variations augmentent de même.

5° Les coefficients d'augmentation de pression pour un volume donné vont en diminuant avec l'élévation de la température. En outre, au fur et à mesure que les volumes deviennent plus petits, les valeurs absolues de ces coefficients deviennent plus grands, et leurs variations se font plus rapides.

6° Les différences $a = \frac{p_1 v_1}{pv} - 1$ ($p_1 v_1$ appartenant à l'état de gaz et pv appartenant à l'état de vapeur) pour chaque température vont en augmentant à mesure que la vapeur se rapproche de l'état de saturation ; et aux différentes températures, en proximité de la saturation, elles vont en augmentant rapidement avec l'élévation de ces mêmes températures.

7° Pour l'alcool aussi, comme pour les substances étudiées déjà par moi précédemment, les produits pv appartenant au commencement de l'état de gaz vont toujours en augmentant avec la température.

8° Le rapport $\frac{p_1 v_1}{p' v' \sqrt{T}}$ de la formule de Herwig ($p_1 v_1$ appartient à l'état de gaz et $p' v'$ à celui de vapeur saturée) va de plus en plus en diminuant pour l'alcool jusqu'à 100° C. environ, où il atteint un minimum; et ensuite il commence à augmenter.

9° La formule de Clausius s'applique passablement aux résultats des expériences sur l'alcool, si on lui donne la forme que je lui ai donnée dans le cas des autres vapeurs étudiées par moi, c'est-à-dire

$$p = \frac{RT}{v - a} - \frac{m T^{-\mu} - n T^{\nu}}{(v + \beta)}.$$

10° Le nombre des groupes moléculaires de 2 molécules ou plus, qui se forment dans la vapeur d'eau dans le premier moment de la condensation, augmente rapidement avec la température quand celle-ci est élevée. Au moins au-dessus de la température critique, il doit certainement se former, à des compressions suffisantes, outre les molécules doubles, aussi des molécules triples, quadruples, etc.

Institut physique de l'Université de Pise, avril 1895.

RECHERCHES THERMOCHIMIQUES SUR L'ORCINE;

PAR M. DE FORCRAND.

En 1881, Tiemann et Streng (1) ont montré que l'oxydation de la diméthylorcine $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ OCH^3 \\ OCH^3 \end{cases}$ par le

(1) *Ber. der Chem. Gesell.*, p. 2001; 1881.

permanganate de potassium donne un acide benzoïque dioxyméthylé $C^6H^3 \begin{cases} COOH \\ OCH^3 \\ OCH^3 \end{cases}$ qui paraît être l'acide α-diméthylrésorcylique (1.3.5) dérivé de l'acide α-résorcylique (1.3.5), obtenu par Barth et Senhofer ([1]) en fondant l'acide disulfobenzoïque avec la potasse, et qui correspond bien à la résorcine ou dioxybenzène méta.

En 1882, Nevile et Winther ([2]) ont obtenu l'orcine en fondant avec la potasse divers composés aromatiques méta. Ils ont, de plus, rattaché la dimétadinitroparatoluidine $C^6H^2(CH^3)(AzH^2)_4(AzO^2)_3(AzO^2)_5$ à l'orcine par l'intermédiaire du dimétadinitrotoluène.

Comme le fait remarquer Hemminger ([3]), cette dernière transformation est la seule qui, n'admettant que des réactions faites à basse température et sans l'emploi de la potasse fondante, ne permet pas de supposer des transpositions moléculaires. Elle paraît donc bien démontrer que l'orcine est le dimétadioxytoluène $C^6H^3(CH^3)_1(OH)_3(OH)_5$.

Aussi cette constitution a-t-elle été universellement admise par tous les chimistes.

Ayant fait précédemment l'étude thermique des dérivés sodés de plusieurs phénols et, particulièrement, des trois oxyphénols isomères $C^6H^3\langle{}^{OH}_{OH}$, je me suis proposé d'étendre mes recherches à l'orcine, dans l'intention :

1° De déterminer la valeur totale des fonctions phénoliques de ce corps, leurs valeurs successives, et de voir si

([1]) *Ber. der Chem. Gesell.*, p. 1569; 1878.

([2]) *Ber. der Chem. Gesell.*, p. 2976; 1882.

([3]) Supplément du *Dict. de Wurtz*, p. 1100.

elles s'écartent ou se rapprochent des valeurs assez constantes obtenues avec les autres phénols;

2° De rechercher si, d'après ces résultats, on pourrait confirmer ou combattre les idées admises sur la constitution de l'orcine, par comparaison avec les données fournies par les trois oxyphénols.

Les nombres thermiques déjà publiés sur l'orcine sont dus à MM. Berthelot et Werner [1] qui ont déterminé, en 1885 :

La chaleur de dissolution de l'orcine	anhydre...	$-2^{Cal},37$
» » »	hydratée..	$-5^{Cal},43$

Les chaleurs de neutralisation suivantes (à $+10°$) :

$C^7H^8O^2$ (3^{lit})	$+ \frac{1}{2}$ NaOH (1^{lit}).....	$+4,219$
»	$+ 2^e \frac{1}{2}$ NaOH (1^{lit}).....	$+4,027$
»	$+ 3^e \frac{1}{2}$ NaOH (1^{lit}).....	$+3,822$
»	$+ 4^e \frac{1}{2}$ NaOH (1^{lit}).....	$+3,207$
»	$+ 5^e \frac{1}{2}$ NaOH (1^{lit}).....	$+0,425$
»	$+ 6^e \frac{1}{2}$ NaOH (1^{lit}).....	$+0,000$

ce qui donne, pour la première fonction, $+8^{Cal},246$ et, pour la seconde, $+7^{Cal},029$.

MM. Berthelot et Werner concluaient déjà de ces expériences de neutralisation que l'orcine se rapproche de la résorcine, les deux nombres successifs $+8^{Cal},246$ et $+7^{Cal},029$ variant à peu près comme ceux que donne le méta-oxyphénol : $+8^{Cal},226$ et $+7^{Cal},359$, tandis que l'hydroquinone fournit $+8^{Cal},001$ et $+6^{Cal},361$, et la pyrocatéchine $+6^{Cal},257$ et $+1^{Cal},405$.

Ces conclusions méritaient cependant d'être confirmées par des expériences faites sur les dérivés sodés solides, à

[1] *Bull. Soc. Chim.*, t. XLIII, p. 539.

cause des irrégularités, souvent signalées, produites par la dissociation de ces composés en liqueurs étendues.

La préparation à l'état de pureté des deux orcines mono et disodées présente des difficultés spéciales tenant à deux causes principales :

1° Comme pour la plupart des polyphénols, ces dérivés sodés sont très altérables en présence de l'air et forment des produits d'oxydation colorés, soit en dissolution, soit à l'état anhydre ;

2° Plus particulièrement pour l'orcine, ces corps ont une grande affinité pour les dissolvants ordinairement employés (eau, alcool éthylique, alcool méthylique, etc.). On sait, d'ailleurs, que les dissolutions aqueuses d'orcine laissent déposer, non pas l'orcine anhydre, mais un hydrate $C^7H^8O^2 + H^2O$ solide, qui, d'après MM. Berthelot et Werner, se forme avec un dégagement de chaleur de $+1^{Cal},63$ à partir des deux composants solides. Cet hydrate perd très lentement sa molécule d'eau à la température ordinaire, même lorsqu'on le place sous des cloches en présence d'anhydride phosphorique après l'avoir pulvérisé. Après deux semaines, et en ayant soin de changer souvent l'anhydride et de pulvériser de nouveau l'hydrate chaque jour, 1 molécule de ce composé a perdu seulement $17^{gr},35$ d'eau (au lieu de 18^{gr}). L'action du vide est aussi très lente. Aussi doit-on, pour le déshydrater rapidement, le chauffer à 100° dans un courant d'hydrogène sec. Cette affinité pour l'eau se retrouve, encore plus marquée, pour les sels sodiques de l'orcine, qui se combinent aussi aux alcools éthylique et méthylique ; de sorte qu'il est difficile de les séparer complètement des dernières traces de ces alcools qu'ils retiennent avec énergie ; circonstance très défavorable pour l'étude thermochimique, car ces combinaisons sont formées avec un dégagement de chaleur d'autant plus grand qu'elles résistent davantage et qu'il en

résulte des corrections très incertaines lorsqu'on ne peut pas les détruire complètement.

I. — Préparation des orcines sodées.

J'ai d'abord employé comme dissolvant l'alcool éthylique absolu.

$12^{gr},4$ d'orcine anhydre ($\frac{1}{10}$ de molécule) sont dissous à froid dans cet alcool dans un ballon qui porte, fixés dans un bouchon, deux tubes, l'un pour l'arrivée de l'hydrogène, l'autre pour l'élimination du gaz et des vapeurs d'alcool. Un troisième tube de verre plein supporte une petite nacelle de platine où l'on a placé $2^{gr},3$ de sodium. L'appareil étant continuellement traversé par un courant d'hydrogène pur et sec, on abaisse plus ou moins la nacelle pour obtenir le dissolution du sodium; lorsqu'elle est complète, on relève la nacelle au-dessus du liquide et l'on continue de faire passer l'hydrogène en chauffant à 110°-120°.

L'orcine monosodée devrait peser $14^{gr},6$. Mais on obtient toujours un poids plus considérable, de $15^{gr},7$ environ, même lorsque le ballon, taré avant l'expérience, ne perd plus de poids. Le produit est presque incolore. Il contient 14,55 pour 100 de sodium, au lieu de 15,75 pour 100 pour $C^7H^7NaO^2$. La formule

$$C^7H^7NaO^2 + \frac{1}{4}C^2H^6O$$

correspond à 14,60 pour 100 de sodium.

Pour préparer, par ce procédé, l'orcine disodée, on opère de la même manière, mais en ajoutant $4^{gr},6$ de sodium pour la même quantité, $12^{gr},4$ d'orcine. Le produit, presque incolore dans l'hydrogène, pèse $17^{gr},35$ au lieu de $16^{gr},8$. Il contient 25,46 pour 100 de sodium, au lieu

de 27,38 pour 100 calculé par la formule $C^7H^6Na^2O^2$. C'est encore un composé retenant un peu d'alcool, environ $\frac{1}{3}$ de molécule. La formule $C^7H^6Na^2O^2 + \frac{1}{3}C^2H^6O$ demande 25,62 pour 100 de sodium.

Ces premiers essais ne donnent donc que des produits impurs dont j'ai cependant fait l'étude thermique.

Lorsqu'on remplace l'alcool éthylique par l'alcool méthylique absolu, on obtient les résultats suivants :

12^{gr},4 d'orcine anhydre, dissous dans l'alcool méthylique, et traités comme précédemment par 2^{gr},3 de sodium, ont fourni 14^{gr},5 d'un composé blanc, à peine teinté de rose, à l'abri de l'air. C'est très sensiblement le poids théorique. Le dosage du sodium fournit 15,45 pour 100, au lieu de 15,75 calculé pour la formule $C^7H^7NaO^2$. Il n'y a donc plus qu'une quantité presque négligeable, $\frac{1}{10}$ de molécule à peine, d'alcool méthylique retenu.

12^{gr},4 d'orcine anhydre, traités de même par 4^{gr},6 de sodium, ont donné 16^{gr},65 d'orcine disodée (au lieu de 16^{gr},80). C'est encore à peu près le poids théorique. Ce corps forme des croûtes solides très dures, presque incolores dans l'hydrogène. Il rougit rapidement et devient déliquescent à l'air. Il est beaucoup plus altérable que l'orcine monosodée. L'analyse a donné 27,06 pour 100 de sodium, au lieu de 27,38 calculé pour $C^7H^6Na^2O^2$. C'est donc de l'orcine disodée pure. La petite différence de 27,38 à 27,06 correspond seulement à $\frac{1}{23}$ de molécule d'alcool méthylique retenu.

Ce procédé convient donc pour les deux composés, mais surtout pour le dérivé disodé.

Pour préparer l'orcine monosodée tout à fait pure, j'ai eu recours à l'action de l'orcine hydratée (14^{gr},2) sur un poids d'une dissolution aqueuse concentrée de soude calculé à l'avance d'après son titre alcalin, déterminé très exactement. Les deux substances réagissent dans un ballon

taré à l'avance et toujours traversé par un courant d'hydrogène sec. Ce gaz entraîne ensuite l'eau en vapeur en chauffant le ballon à 120°-130°. On a obtenu ainsi $14^{gr},48$ (au lieu de $14^{gr},60$) d'orcine monosodée. Ce produit, renfermant 15,81 pour 100 de sodium, correspond exactement à la formule $C^7H^7NaO^2$ (15,75 pour 100). C'est de l'orcine monosodée pure.

Ce procédé, par la soude aqueuse, ne convient cependant pas pour l'orcine disodée. On n'obtient qu'une masse colorée, même dans l'hydrogène et qui ne se dessèche pas.

Il résulte de ce qui précède que j'ai préparé les cinq produits suivants :

L'orcine	monosodée	retenant	$\frac{1}{4}$ de C^2H^6O,
»	»	»	$\frac{1}{10}$ de CH^4O,
»	»	pure,	
»	disodée	retenant	$\frac{1}{3}$ de C^2H^6O,
»	»	»	$\frac{1}{23}$ de CH^4O.

Tous ces corps présentent à peu près le même aspect : croûtes cristallines dures, se détachant facilement du ballon, presque incolores, mais qui rougissent à l'air, surtout l'orcine disodée. Ces derniers phénomènes peuvent aussi être constatés sur les dissolutions.

II. — Étude thermique des orcines sodées.

Je donne d'abord les résultats obtenus avec les produits purs. En opérant de $+10°$ à $+12°$, j'ai trouvé :

Chaleur de dissolution de	$C^7H^7NaO^2$	dans 4^{lit} d'eau..	$+8^{Cal},46$
» »	$C^7H^6Na^2O^2$	» 6^{lit} » ..	$+19^{Cal},44$

Malgré la différence de dilution des dissolutions de l'orcine, il n'y a pas lieu de modifier, ainsi que je l'ai

constaté directement, les nombres publiés par MM. Berthelot et Werner pour les chaleurs de neutrali sation. En prenant $C^7H^8O^2$(2^{lit}) au lieu de (3^{lit}), j'ai trouvé, comme ils l'indiquent, pour NaOH(2^{lit})... + 8,25 et pour un autre NaOH(2^{lit})... + 7,03. J'ai seulement déterminé à nouveau la chaleur de dissolution de l'orcine déshydratée après fusion de l'hydrate dans un courant d'hydrogène sec, parce que la dissolution dans 2^{lit} (au lieu de 7^{lit} comme dans les expériences de MM. Berthelot et Werner) m'a donné à + 10°... — 2^{Cal},64 au lieu de — 2^{Cal},37. C'est donc le nombre — 2^{Cal},64 que j'adopterai.

Ces données permettent de calculer la chaleur de formation des deux orcines sodées à partir du sodium ou de la soude solide. On trouve ainsi :

Orcine monosodée.

$C^7H^8O^2$ sol. + Na sol. = H gaz + $C^7H^7NaO^2$ sol.................. +40,23

$C^7H^8O^2$ sol. + NaOH sol. = H^2O sol. + $C^7H^7NaO^2$ sol......... + 8,36

Orcine disodée.

à partir de l'orcine monodosée.....	$C^7H^7NaO^2$ sol. + Na sol. = H gaz + $C^7H^6Na^2O^2$ sol..............	+39,13
	$C^7H^7NaO^2$ sol. + NaOH sol. = H^2O sol + $C^7H^6Na^2O^2$ sol............	+ 7,26
à partir de l'orcine.	$C^7H^8O^2$ sol. + Na^2 sol. = H^2 gaz + $C^7H^6Na^2O^2$ sol.............	+79,36
	$C^7H^8O^2$ sol. + 2NaOH sol. = $2H^2O$ sol. + $C^7H^6Na^2O^2$ sol..........	+15,62

Pour la valeur moyenne des deux fonctions, on trouverait $\frac{+79,36}{2}$ ou + 39,68, à partir de Na solide, et $\frac{+15,62}{2}$ ou + 7,81 à partir de NaOH solide.

Enfin, M. Stohmann ayant déterminé récemment la chaleur de combustion + 824^{Cal},7 de l'orcine anhydre, et, par suite, sa chaleur de formation à partir des éléments

$+ 111^{Cal},4$, il est facile de calculer la chaleur de formation de ces deux composés sodés à partir des éléments

$$C^7(\text{diam.}) + H^7 \text{ gaz} + \text{Na sol.} + O^2 \text{ gaz} = C^7H^7NaO^2 \text{ sol.} \ldots\ldots \quad + 151^{Cal},63$$
$$C^7(\text{diam.}) + H^6 \text{ gaz} + Na^2 \text{ sol.} + O^2 \text{ gaz} = C^7H^6Na^2O^2 \text{ sol.} \ldots\ldots \quad + 193^{Cal},76$$

Ces produits étant très altérables à l'air, j'ai vérifié leur pureté, après dissolution, par trois procédés :

1° J'ai ajouté à la première dissolution ($C^7H^7NaO^2$) une demi-molécule d'acide sulfurique ($49^{gr} = 2^{lit}$). On doit obtenir

$$+ 15^{Cal},85 - 8^{Cal},25 = + 7^{Cal},60,$$

c'est-à-dire la différence entre les chaleurs de neutralisation de la soude par l'acide sulfurique et par l'orcine.

J'ai obtenu ainsi $+ 7^{Cal},58$.

A la seconde dissolution, j'ai ajouté :

D'abord une demi molécule du même acide sulfurique, ce qui devrait donner

$$+ 15,85 - 7,03 = + 8,82;$$

j'ai trouvé $+ 8,77$.

Puis une seconde demi-molécule d'acide, ce qui devrait fournir

$$+ 15,85 - 8,25 = + 7,60.$$

J'ai obtenu $+ 7,63$.

2° J'ai eu soin de vérifier, après les deux additions d'acide sulfurique, la neutralité des liqueurs finales.

3° Enfin j'ai dosé le sodium à l'état de sulfate et par l'alcalimétrie dans un volume connu de chacune de ces deux liqueurs finales, ce qui m'a fourni des nombres concordants, et les mêmes que ceux donnés par les composés solides.

On voit donc que, bien que les dissolutions des orcines

sodées se colorent un peu au bout de quelques minutes dans le calorimètre, l'altération ne porte que sur une quantité négligeable de ces composés. D'ailleurs, la marche du thermomètre, après dissolution, indique un refroidissement régulier.

Ces résultats étant acquis, on peut se demander ce que donnerait l'étude thermique des orcines sodées retenant encore une fraction de molécule des alcools éthyliques et méthyliques.

L'orcine monosodée à $\frac{1}{10}$ de CH^4O fournit en se dissolvant dans 2^{lit} d'eau $+8^{Cal},63$, et en retranchant de ce nombre $\frac{1}{10}$ de $+2^{Cal}$ pour tenir compte de $\frac{1}{10}$ de CH^4O, on trouve $+8^{Cal},43$.

L'orcine monosodée à $\frac{1}{4}$ de C^2H^6O donne $+7^{Cal},70$, et en retranchant $\frac{1}{4}$ de $+2,56$, ou $+0,64$, il vient $+7^{Cal},06$.

L'orcine disodée à $\frac{1}{3}$ de C^2H^6O se dissout dans 4^{lit} d'eau en dégageant $+19^{Cal},80$. Si l'on retranche $\frac{1}{3}$ de $+2,56$ ou $+0,85$, on trouve $+18^{Cal},95$.

Retenons seulement pour le moment les nombres fournis par les deux derniers produits : $+7,06$ est plus faible que $+8,46$ de $+1^{Cal},40$. De même $+18,95$ est plus faible que $+19,44$ de $+0^{Cal},49$.

On peut donc conclure que l'addition d'une molécule de C^2H^6O liq. à une molécule de $C^7H^7NaO^2$ dégagerait $4\times1,40$ ou $+5^{Cal},60$.

De la même manière, on trouve que l'addition de C^2H^6O à $C^7H^6Na^2O^2$ donnerait $3\times0,49$ ou $+1^{Cal},47$.

Ces résultats ne sont pas très éloignés de celui que MM. Berthelot et Werner ont trouvé pour la fixation de H^2O liquide sur $C^7H^8O^2$ solide pour donner l'hydrate d'orcine, soit $+3^{Cal},06$.

Ces nombres donnent une idée de la stabilité relative de ces combinaisons d'addition.

Quant au premier de ces produits, l'orcine monosodée à $\frac{1}{10}$ de CH^4O, on voit que sa chaleur de dissolution diffère à peine de celle de l'orcine monosodée pure : + 8,43 au lieu de + 8,46. La différence correspondrait seulement à + 0^{Cal},30 pour la fixation de CH^4O liquide sur l'orcine monosodée. Aussi parvient-on à éliminer presque complètement cet alcool à 120°.

III. — Conclusions relatives a la valeur de la fonction phénol, des fonctions de l'orcine et a sa constitution.

Comparons les différentes valeurs thermiques des fonctions des phénols que j'ai étudiés jusqu'ici :

	Cal
Phénol ordinaire solide + Na sol. = H gaz + phénol sodé	+ 30,10
Pyrocatéchine solide + Na sol. = H gaz + pyrocatéchine monosodée sol	+ 44,29
Pyrocatéchine monosodée sol. + Na sol. = H gaz + pyrocatéchine disodée sol	+ 33,76
soit pour 2 Na ... + 78,05, moyenne	+ 39,025
Résorcine solide + Na sol. = H gaz + résorcine monosodée sol	+ 38,70
Résorcine monosodée sol. + Na sol. = H gaz + résorcine disodée sol	+ 38,50
soit pour 2 Na ... + 77,20, moyenne	+ 38,60
Hydroquinon sol. + Na sol. = H gaz + hydroquinon monosodé sol	+ 39,15
Hydroquinon monosodé sol. + Na sol. = H gaz + hydroquinon disodé sol	+ 35,57
soit pour 3 Na ... + 74,72, moyenne	+ 37,36
Orcine solide + Na sol. = H gaz + orcine monosodée sol	+ 40,23
Orcine monosodée sol. + Na sol. = H gaz + orcine désodée sol	+ 39,13
soit pour 2 Na ... + 79,36, moyenne	+ 39,68
Pyrogallol solide + Na sol = Na sol. = H gaz + pyrogallol monosodé sol	+ 41,34
Pyrogallol monosodé sol. + Na sol. = H gaz + pyrogallol disodé sol	+ 39,09
Pyrogallol disodé sol. + Na sol. = H gaz + pyrogallol trisodé sol	+ 35,66
soit pour 3 Na ... + 116,09, moyenne	+ 38,70

Mettons provisoirement à part l'hydroquinon. Les cinq autres phénols fournissent une valeur moyenne sensiblement constante, comprise entre les nombres extrêmes + 38,60 et + 39,68, dont la différence ne dépasse pas 1^{Cal}. La moyenne de ces valeurs est + 39,05, précisément le nombre donné par le phénol ordinaire + 39,10. En particulier, la moyenne des valeurs de l'orcine (+ 39,68) dépasse à peine celle du phénol ordinaire.

En outre, il semble que les deux fonctions de l'orcine ne peuvent être ni contiguës, ni en position para.

Elles ne sont pas contiguës, car on ne retrouve pas pour ce phénol la grande différence de $+ 10^{Cal},53$ qui distingue en apparence les deux fonctions de la pyrocatéchine mesurées successivement, mais seulement un écart beaucoup plus faible de $+ 1^{Cal},10$.

Elles ne peuvent être en position para, ce mode de groupement fournissant, d'après ce que nous apprend l'hydroquinon, les deux caractères suivants : différence plus grande entre les deux valeurs (+ 3,58), et diminution notable de la valeur moyenne (+ 37,36 au lieu de + 39,10).

Ces expériences confirment donc les hypothèses faites jusqu'ici sur la constitution de l'orcine, dont les fonctions ne sont ni ortho ni para; elles sont donc en position méta, comme dans la résorcine.

Elles nous apprennent, en outre :

1° Que les deux valeurs des fonctions, mesurées successivement, ne sont pas tout à fait identiques (différence $+ 1^{Cal},10$);

2° Que la valeur moyenne dépasse un peu celle du phénol ordinaire (+ 39,68 au lieu de + 39,10);

3° Que l'excès d'acidité paraît dû seulement à la première fonction (+ 40,23), la seconde reproduisant très exactement la valeur du phénol ordinaire (+ 39,13).

Il est difficile d'expliquer ces dernières particularités, que ne montraient pas les autres diphénols; elles sont d'ailleurs indiquées ici par des différences très faibles. Remarquons cependant que les dialcools ne paraissent pas donner une valeur moyenne supérieure à celle des monoalcools, tandis que les diacides fournissent toujours une valeur moyenne plus grande que celle des monoacides les plus comparables : l'acide oxalique + 58,37 au lieu de + 50,09 (acide acétique), les acides phtaliques + 53,99, + 51,43 et + 51,08, au lieu de + 49,27 (acide benzoïque). Les diphénols posséderaient déjà cette propriété, bien qu'à un degré moindre, d'être plus acides que les monophénols. Peut-être doit-on rattacher cette particularité à la tendance qu'ont les sels, et que ne présentent pas les alcoolates, à former des sels doubles. L'oxalate neutre de sodium, les phtalates de sodium, composés de deux demi-molécules salines, formeraient à l'intérieur de la molécule un sel double. Les sels, notamment les sels haloïdes, peuvent ainsi se condenser, se polymériser; fait certain et facile à démontrer lorsque le métal est différent, et très probable pour quelques autres (sels haloïdes d'argent par exemple). Le formiate de sodium (valeur thermique exceptionnelle de $+ 54^{\mathrm{Cal}},47$) et sans doute beaucoup de sels organiques présenteraient un état de condensation analogue. Les phénates à fonction répétée pourraient aussi offrir une complication du même genre, accusée, tantôt comme pour l'orcine, par une différence faible de $+ 1^{\mathrm{Cal}},10$, tantôt par un écart tout à fait négligeable, comme pour la pyrocatéchine.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES CORPS A DIVERSES TEMPÉRATURES;

PAR M. P. CURIE.

INTRODUCTION.

Les corps se divisent, au point de vue de leurs propriétés magnétiques, en trois groupes distincts :

1° Les corps *diamagnétiques*, qui comprennent le plus grand nombre des corps simples et composés;

2° Les corps *faiblement magnétiques*, parmi lesquels se trouvent l'oxygène, le bioxyde d'azote, le palladium, le platine, le manganèse, enfin les sels de manganèse, de fer, de nickel, de cobalt, de cuivre, de didyme;

3° Les corps *ferro-magnétiques*, qui comprennent le fer, le nickel, le cobalt, la magnétite (Fe^3O^4) et encore l'acier, la fonte et divers alliages.

A première vue, ces trois groupes sont absolument tranchés; cette séparation supporte-t-elle un examen plus approfondi? Existe-t-il des transitions entre ces groupes? S'agit-il de phénomènes entièrement différents, ou avons-nous affaire seulement à un phénomène unique plus ou moins déformé? Ces questions préoccupaient beaucoup Faraday qui y revient souvent dans ses Mémoires. On lui doit sur ce sujet une expérience importante : On savait depuis fort longtemps que le fer perd à la chaleur rouge ses propriétés magnétiques. Faraday a montré qu'aux températures élevées le fer reste encore magnétique, bien que faiblement. Un même corps peut

donc appartenir successivement au troisième et au second groupe.

Indépendamment de toute théorie, on sent qu'un phénomène est connu dans les grandes lignes lorsque nos connaissances forment un tout continu, lorsque nous pouvons, entre deux cas donnés, imaginer toute une série de cas intermédiaires aussi rapprochés que l'on voudra. On n'en est pas encore là pour les phénomènes magnétiques, et l'on doit faire de nouvelles expériences.

Pour résoudre le problème, il faut, je pense, étudier les propriétés magnétiques de divers corps dans des conditions aussi différentes que possible de température, de pression, d'intensité de champ magnétique. Je me suis proposé dans ce travail de faire varier la température dans des limites très étendues, et je suis parvenu à étudier certains corps depuis la température ambiante jusqu'à 1370°.

J'ai étudié à diverses températures, parmi les corps diamagnétiques : l'eau, le sel gemme, le chlorure de potassium, le sulfate de potasse, l'azotate de potasse, le quartz, le soufre, le sélénium, le tellure, l'iode, le phosphore, l'antimoine et le bismuth; parmi les corps faiblement magnétiques : l'oxygène, le palladium, le sulfate de fer; parmi les corps ferro-magnétiques : le fer, le nickel, la magnétite et la fonte.

Mes expériences n'ont amené aucun rapprochement entre les propriétés des corps diamagnétiques et celles des corps paramagnétiques, et les résultats sont favorables aux théories qui attribuent le magnétisme et le diamagnétisme à des causes de natures différentes.

Au contraire, les propriétés des corps ferro-magnétiques et celles des corps faiblement magnétiques sont reliées intimement. Un corps ferro-magnétique se transforme progressivement, quand on le chauffe, en corps faiblement

magnétique et l'on peut donner une image générale des phénomènes en remarquant que la façon dont l'intensité d'aimantation varie sous l'influence de la température et de l'intensité du champ magnétisant rappelle la façon dont la densité d'un fluide varie sous l'influence de la température et de la pression.

Bien que ce travail comporte un nombre considérable de mesures, il doit surtout être considéré comme une recherche d'investigation générale. Les mesures ne sont pas très précises, l'incertitude des coefficients d'aimantation déterminés est, en effet, de l'ordre de grandeur de 1 à 2 pour 100, même au point de vue des valeurs relatives. Enfin, j'ai pu examiner assez complètement les propriétés magnétiques de quelques corps, mais l'étude de plusieurs autres a été à peine ébauchée, et les nombres que j'ai déterminés pour ceux-ci doivent être considérés comme le résultat d'une simple reconnaissance destinée à rendre compte de la manière générale dont ils se comportent au point de vue de leurs propriétés magnétiques lorsque la température varie.

La variation du coefficient d'aimantation des corps diamagnétiques avec la température n'avait été l'objet jusqu'ici d'aucune étude systématique, cependant Plucker (1) avait remarqué que, lorsque la température augmente, le diamagnétisme de la stéarine, du soufre et du mercure reste invariable, tandis que le diamagnétisme du bismuth diminue.

Les sels magnétiques ont été l'objet d'une étude de Wiedemann; il est arrivé à cette conclusion importante que leur coefficient d'aimantation diminue quand la température augmente et que le coefficient de variation est le même pour tous les sels magnétiques. Ce coefficient

(1) Wiedemann, *Traité d'Électricité et de Magnétisme.*

a une valeur absolue voisine de celle du coefficient de dilatation des gaz. M. Plessner a repris le travail de Wiedemann et il est arrivé aux mêmes conclusions ([1]).

Rowland, en 1874, a étudié la susceptibilité du nickel, du cobalt et du fer à 0° et à 230°. Il a montré que la susceptibilité du nickel diminue lorsque la température augmente et que le champ magnétique est intense et commence au contraire par augmenter en même temps que la température lorsque le champ est faible.

M. Bauer, en 1880, et M. Berson ([2]) ont repris cette question. M. Berson a construit les courbes de l'intensité d'aimantation d'un barreau de nickel jusqu'à la température de 340° à laquelle cette intensité d'aimantation tombe à des valeurs extrêmement faibles.

M. Ledeboer ([3]) a étudié, jusqu'à la température de transformation magnétique, l'induction dans un barreau de fer par une méthode élégante, fondée sur la mesure du coefficient de self-induction d'une bobine dont le barreau de fer constitue le noyau. Il chauffait le morceau de fer dans l'intérieur de la bobine à l'aide d'un courant électrique, et mesurait la température avec un couple Le Chatelier. La bobine était préservée de l'échauffement par un courant d'eau. Nous avons, dans notre travail, utilisé ces excellents procédés de chauffage et d'évaluation des températures. Le courant électrique permet de porter une partie inaccessible d'un appareil délicat à des températures très élevées ; toute autre méthode ne saurait résoudre un pareil problème.

M. Hopkinson a fait un travail considérable sur les

([1]) Wiedemann, *Traité d'Électricité* et *Pogg. Ann.*, t. CXXVI, p. 1; 1865. — Plessner, *Wiedemann*, t. XXXIX, p. 336; 1890.

([2]) Ewing, *Magnetic induction*, p. 163. — Berson, *Journal de Physique*, p. 437; 1886.

([3]) *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 199; 1888.

propriétés des corps ferro-magnétiques jusqu'à leur température de transformation. Il a étudié le fer, le nickel, l'acier et toute une série d'alliages de fer et nickel ou de fer et manganèse qui lui ont donné des résultats inattendus ([1]).

M. Hopkinson a étudié les propriétés du fer et du nickel jusqu'à leur transformation magnétique (vers 770° pour le fer et 340° pour le nickel); il a fait une étude détaillée des phénomènes, et il n'y aurait pas eu d'intérêt à reprendre pour ces corps un pareil travail, si ce n'eût été pour étendre les limites de champs et de températures entre lesquelles il avait opéré. M. Hopkinson avait utilisé des champs magnétisants variant de 2 à 40 unités: j'ai pu me servir de champs variant de 25 à 1350 unités et j'ai pu suivre les propriétés du fer après sa transformation magnétique jusqu'à 1370°; enfin, je me suis attaché à analyser la nature des phénomènes aux températures où se produit la transformation.

Le fer passe encore, quand on le chauffe, par d'autres transformations qui ont été signalées par un grand nombre d'observateurs et dont l'étude a une grande importance au point de vue de la métallurgie du fer. Nos expériences sur le magnétisme sont venues joindre leur témoignage à ceux qu'avaient donnés d'autres propriétés physiques, et ce témoignage est singulièrement probant, parce que les propriétés magnétiques éprouvent des perturbations considérables lorsque le fer se transforme ([2]).

Ce travail a été exécuté à l'École de Physique et de

([1]) *Philos. Trans.*, p. 443 (fer); 1889. — *Proceed. R S.*, t. XLIV, p. 317 (nickel); 1888. — *Proceed. R. S.*; 1889, 1890. — M. Hopkinson a trouvé que le ferro-nickel à 25 pour 100 de nickel était faiblement magnétique à la température ambiante; refroidi à — 40°, il devient ferro-magnétique et conserve cette propriété lorsqu'il revient à la température ambiante. Pour ramener le ferro-nickel à l'état primitif, il faut chauffer au-dessus de 600°.

([2]) Les recherches de M. Osmond sur les transformations du fer

Chimie industrielle, où j'ai trouvé toutes les facilités pour le mener à bien. Je tiens à remercier bien sincèrement M. Schützenberger, directeur de l'École, et M. le professeur Dommer, dans le laboratoire duquel j'ai travaillé; je suis aussi fort reconnaissant envers M. le professeur Baille et M. Ferry, chef des travaux, qui m'ont prêté l'électro-aimant qui m'a servi dans ces expériences pendant plusieurs années.

CHAPITRE I.

DISPOSITION DES EXPÉRIENCES.

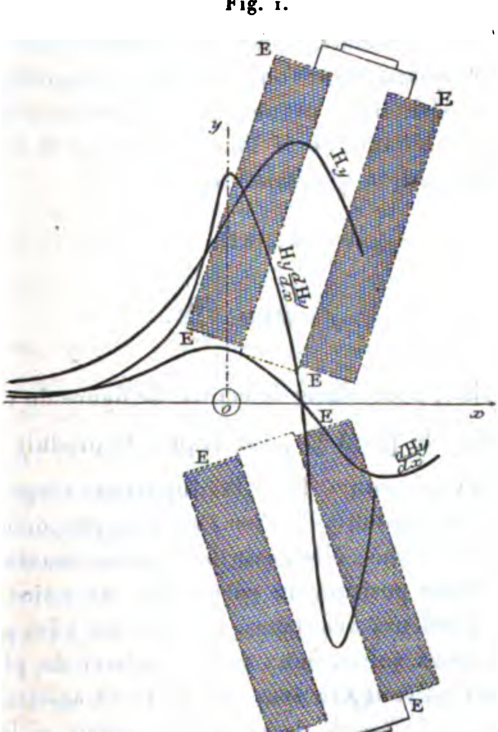
MÉTHODES DE MESURE. — La méthode que j'ai utilisée ne diffère pas en principe de celles qui ont été employées par Becquerel et Faraday. Le corps est placé dans un champ magnétique qui n'est pas uniforme et l'on mesure la force résultant des actions magnétiques en utilisant la torsion d'un fil.

---

et du carbone sont aujourd'hui classiques (OSMOND, *Mémorial de l'Artillerie de Marine*, 1888). Cette question a été l'objet d'un grand nombre de Mémoires : GORE (*Variations de longueur avec température*) *Proceed. of the Royal Soc.*, 1889. — BARETT (*Récalescence*), *Philos. Mag.*, t. XLVI, p. 473; 1873. — TAIT (*Propriétés thermo-électriques*), *Royal Soc. Edimb.*, t. XXVII, p. 125. — PIONCHON, Thèse. Paris, 1886, *Mesures calorimétriques*. — *Journal de Physique*, p. 269; 1887. —H. LE CHATELIER (*Propriétés thermo-électriques*), *Bull. Soc. Chim.*, 1886, t. XLV, p. 482. — KOHLRAUSH, *Wiedemann Ann.*, t. XXXIII; 1888, *Variations de résistance électrique*. — HOPKINSON (*Variations de resistance électrique*), *Philos. Trans.*, p. 443; 1889.— H. LE CHATELIER (*Résistance électrique*), *Journal de Physique*, t. VII, p. 199; 1891. — BALL (*Effet de la trempe*), *Proceeding of the iron and Steel Institute*, t. I, 1890 et t. I, 1891. — ARNOLD (*Structure au microscope. Vitesse de refroidissement*), *Proceeding of the Iron and Steel Institute*, mai 1894. — CHARPY (*Essais de traction*), *Comptes rendus*, t. II de 1893, 19 février, 16 avril et 4 juin 1894. — HADFIELD, *Iron and Steel Institute*, mai 1894.

FEEE (*fig.* 1) représentent les bras horizontaux d'un électro-aimant de Faraday. Les axes de ces deux bras forment un certain angle. On place le corps en un certain point O de la ligne Ox, intersection du plan hori-

Fig. 1.



zontal passant par les axes des bras de l'électro-aimant (plan de la *fig.* 1) et du plan de symétrie vertical. Lorsque l'électro-aimant est excité, la force agissante f est dirigée suivant Ox.

Désignons par H_y l'intensité du champ magnétique en O. Ce champ est dirigé par raison de symétrie suivant Oy

normal à Ox. Soient I *l'intensité d'aimantation spécifique* (c'est-à-dire le moment magnétique divisé par la masse) et M la masse du corps, on a

$$f = \mathrm{MI}\,\frac{d\mathrm{H}_y}{dx}.$$

Les expériences étaient surtout disposées pour l'étude des corps diamagnétiques ou faiblement magnétiques. La force démagnétisante provenant de l'aimantation du corps est alors insignifiante et, si l'on désigne par K *le coefficient d'aimantation spécifique*, on a

$$\mathrm{I} = \mathrm{KH}_y$$

et

$$f = \mathrm{MKH}_y\,\frac{d\mathrm{H}_y}{dx}.$$

On choisit, pour placer le centre de figure du corps le long de Ox, le point O pour lequel le produit $\mathrm{H}_y\frac{d\mathrm{H}_y}{dx}$ passe par un maximum. Pour la plupart des corps étudiés K est en effet constant; la force f est alors proportionnelle au produit ci-dessus : elle passe donc par un maximum au point O. Cette position du corps offre, au point de vue pratique, plusieurs avantages. On peut en effet prendre des corps assez volumineux et les déplacer de plusieurs millimètres suivant Ox sans que la force agissante soit sensiblement différente de ce qu'elle serait si le corps était concentré en O. On peut aussi se contenter d'un réglage approximatif suivant Ox pour la position initiale du corps. Enfin on peut, en faisant usage de la balance de torsion, laisser, sans inconvénient, le corps se déplacer suivant Ox lorsqu'on établit le champ. On évalue ensuite la grandeur des déplacements sans être obligé de ramener le corps à sa position initiale.

Les courbes de la *fig.* 1 sont obtenues en portant en ordonnées à partir de Ox des valeurs de H_y, $\frac{dH_y}{dx}$ et $H_y \frac{dH_y}{dx}$ aux divers points de Ox. On a commencé par construire ces courbes par une étude préliminaire de l'état du champ; puis, le point O une fois choisi, on a pu vérifier, par des mesures d'attraction magnétique, que la force passait par un maximum dans cette région du champ.

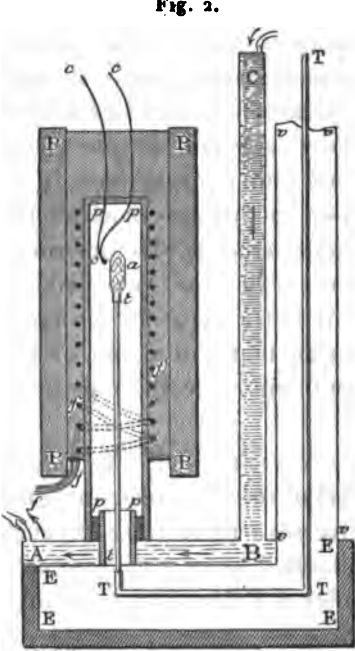
Le corps est le plus souvent placé en petits fragments dans une ampoule de verre, de porcelaine ou de platine; il fait partie d'un équipage mobile soutenu par un fil dont la torsion est utilisée dans les mesures. La direction du fil vient percer le plan horizontal de la *fig.* 1 en un point situé sur la ligne Oy normale à Ox à $5^{cm},42$ du point O dans notre appareil. L'ampoule se déplace donc suivant Ox en tournant autour du fil. Les déplacements utilisés ont toujours été fort petits et n'ont jamais dépassé $0^{cm},15$.

APPAREIL DE CHAUFFAGE. — Il s'agit de mesurer les attractions et les répulsions exercées sur le corps, tout en le maintenant à diverses températures. A cet effet, l'ampoule *a* (*fig.* 2) est placée dans un petit four en porcelaine que l'on peut chauffer à l'aide d'un courant électrique. Ce mode de chauffage est le seul praticable, étant donné la situation inaccessible de l'ampoule placée entre les branches d'un électro-aimant et soutenue par l'équipage mobile d'une balance de torsion.

Pour construire le four, on prend un premier tube de porcelaine réfractaire *pppp* fermé à la partie supérieure. Sur ce tube, de 12^{cm} de hauteur environ, on enroule (en fil double pour éviter toute action magnétique) un fil de platine de $\frac{7}{10}$ à $\frac{9}{10}$ de millimètre de diamètre et de quelques mètres de longueur. Les fils de la double spirale ne se touchent pas et, pour maintenir avec certitude leur écartement, on commence par remplir les intervalles, puis par recouvrir les spires elles-mêmes par une faible

couche de pâte de kaolin; on chauffe le fil par le courant, le kaolin durcit, se fendille, mais devient adhérent au tube de porcelaine, et l'on est sûr ensuite que les fils ne pourront plus se déranger. On place un deuxième tube de porcelaine PPPP de plus grand diamètre autour du premier, et l'intervalle entre les deux

Fig. 2.



a, ampoule contenant le corps à étudier. — *tt*, tige de porcelaine soutenant l'ampoule. — TTT, tube métallique formant charpente et faisant partie de l'équipage mobile de la balance de torsion. — *ppp*. PPP, four en porcelaine. — *fff*, fil de platine pour le courant qui sert à chauffer le four. — *ccc*, couple Le Chatelier. — ABC, écran à circulation d'eau. — EEE et *vvv*, caisse en bois et tube de verre pour protéger des courants d'air.

tubes est rempli de pâte de kaolin ou de magnésie calcinée. On garantit ainsi partiellement le four contre le refroidissement de l'extérieur.

On évalue la température à l'aide d'un couple Le Chate-

lier *ccc*, dont la soudure est placée à la hauteur de l'ampoule. Le fond du tube *pppp* est percé de deux petits trous par lesquels passent les fils du couple. L'ampoule A est soutenue par une tige de verre ou de porcelaine *tt*; cette tige sort du four par un trou sans toucher aux parois. La tige *tt* vient s'emmancher à l'extrémité du tube métallique TTT, qui constitue une sorte de charpente faisant partie de l'équipage mobile de la balance de torsion. Il est indispensable que le trou nécessaire pour la sortie de la tige de l'ampoule soit situé à la partie inférieure du four, sinon l'air chaud, plus léger, s'échapperait constamment et déterminerait des courants d'air, des remous qui rendraient toute mesure impossible ([1]).

Lorsque l'on opère à une température élevée, on préserve de l'échauffement l'électro-aimant et la cage de la balance de torsion à l'aide d'écrans métalliques à double parois et à circulation d'eau continue CBA.

La caisse en bois EEE et le tube *vvv* protègent la tige TTT contre les courants d'air venant de l'extérieur.

Il faut environ 1500 watts pour arriver à maintenir vers 1350° un volume de 14^{cc} environ à l'intérieur du four. Le four a tendance à être plus chaud à la partie supérieure qu'à la partie inférieure; on remédie d'avance en partie à ce défaut en mettant les spires du fil de platine plus serrées à la partie inférieure ([2]).

Le four, arrivé à un certain état d'équilibre de température, peut être maintenu dans cet état aussi longtemps

---

([1]) Nous avons emprunté à M. Blondlot la disposition expérimentale qui consiste à ouvrir un four par la partie inférieure pour éviter les courants d'air. BLONDLOT, *Journal de Physique*, t. VI, p. 109 (*Conductibilité de l'air chaud*).

([2]) On arriverait peut-être à une température uniforme en divisant en deux circuits le fil de platine; l'un des circuits chaufferait le bas du tube, l'autre le haut, et l'on pourrait, par une dérivation sur le fil du haut, régler le meilleur rapport à adopter entre les intensités de courant dans les deux circuits.

que l'on voudra, chaque portion du four demeurant à température constante à $\frac{1}{10}$ de degré près. Il suffit pour cela qu'un observateur agisse sur un rhéostat tout en regardant constamment les indications du couple mis en relation avec un galvanomètre suffisamment sensible. L'observateur peut facilement corriger les petites variations qui tendent à se produire. C'est là un des principaux avantages des méthodes de chauffage par courant électrique. Bien entendu, on peut seulement maintenir la température constante à $\frac{1}{10}$ de degré près dans chaque partie du four; mais la température n'est pas parfaitement uniforme, et on ne la connaît guère qu'à 10° ou 20° près lorsqu'elle est très élevée.

Équipage mobile (représenté *fig.* 3 dans sa boîte, le four électrique est retiré). — L'équipage mobile accroché après le fil de torsion FA se compose essentiellement d'une charpente en cuivre EABC, qui soutient d'un côté l'ampoule D, du côté opposé une grande palette P verticale d'aluminium, servant d'amortisseur, et une aiguille portant à son extrémité un micromètre M. Un microscope fixe, muni d'un réticule, est braqué sur le micromètre, dont les déplacements permettent d'évaluer ceux de l'ampoule. Près du crochet de suspension A, l'équipage mobile a encore une plate-forme horizontale π en cuivre, sur laquelle se trouvent deux poids en cuivre; en déplaçant ces poids sur la plate-forme, on parvient toujours à établir l'équilibre, quel que soit le poids de l'ampoule.

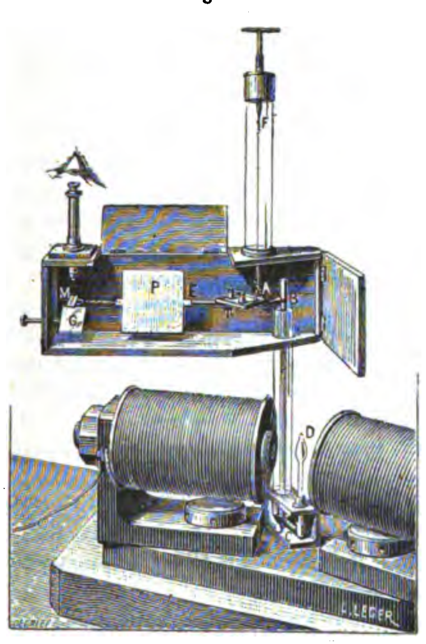
La portion AM de la charpente est dans le plan vertical, passant par le fil et l'ampoule, plan qui a sa trace suivant Oy (*fig.* 1).

La charpente ABC (*fig.* 3), qui soutient l'ampoule, a une forme un peu compliquée. Cela provient de diverses causes : il faut d'abord, pour la stabilité de l'équipage, que le crochet de suspension en A soit dans un plan horizontal plus élevé que celui de l'ampoule; de plus, l'ampoule, nous l'avons vu, doit être soutenue par en dessous, d'où la forme en U de l'extrémité de la

charpente en C (*fig.* 3) ou TTT*tt* (*fig.* 2). Enfin, il faut éviter autant que possible que la branche descendante de la charpente BC (*fig.* 3) soit sous l'influence des forces magnétiques, et pour cela il faut éloigner notablement cette branche de l'électro-aimant. C'est dans ce but que la portion AB s'écarte d'abord horizontalement du plan vertical passant par le fil et l'ampoule. BC est



Fig. 3.



vertical, un bras horizontal en C ramène la charpente dans le plan vertical en question; mais cette branche est bien en dessous du champ et l'électro-aimant n'a pas non plus sur elle une action sensible.

La palette verticale P, en aluminium (*fig.* 3), a une surface de 40^{cm^2}; néanmoins, elle ne suffirait pas, à l'air libre, pour amortir les oscillations; pour augmenter l'amortissement, on place de part et d'autre de la palette, à quelques millimètres, deux plateaux fixes en aluminium (non représentés sur la figure) parallèles à la palette et ayant environ les mêmes dimensions. Lorsque la palette s'approche de l'un des plateaux et s'éloigne de l'autre,

les variations de pression temporaires dans l'air suffisent pour amortir les mouvements de l'équipage.

L'équipage mobile tout entier est entièrement abrité des courants d'air par une boîte en bois tapissée d'étain intérieurement. L'étain, la charpente et toutes les pièces métalliques de l'instrument sont reliés métalliquement à la terre pour éviter les effets qui pourraient résulter des charges électriques accidentelles.

MESURE DES DÉPLACEMENTS DE L'AMPOULE. — Les déplacements de l'ampoule se déduisent de ceux du micromètre. Les distances à l'axe de rotation du centre de l'ampoule et du micromètre sont respectivement $5^{cm},24$ et $24^{cm},8$. Le micromètre obtenu par un procédé photographique porte 400 divisions ; chaque division a une longueur de $0^{cm},00252$ ($\frac{1}{40}$ de millimètre environ). Les lectures sont exactes sans correction (l'erreur maximum dans la position des traits est inférieure aux erreurs de lecture). Enfin on peut apprécier avec certitude $\frac{1}{5}$ de division, ce qui correspond à 1 micron de déplacement pour l'ampoule.

FILS DE TORSIONS. — Trois fils différents sont employés dans les mesures. Ces trois fils permettent de changer, dans le rapport de 1 à 3,6 et à 42,8, le couple correspondant à une division du micromètre. On peut donc faire varier la sensibilité dans d'assez larges limites en substituant simplement les fils l'un à l'autre. Les fils (1) et (2) sont en platine recuit, le fil (3) est en laiton.

On détermine les couples par unité d'angle, par la méthode dynamique, en mesurant les durées d'oscillations avec des masses de moment d'inertie connu. On emploie pour cela trois cylindres en cuivre, allongés suivant l'axe, soigneusement travaillés et dont les dimensions et le poids ont été déterminés avec précision. Les cylindres ont leur axe bien horizontal, ils sont suspendus par le milieu de leur longueur pendant les mesures de durées d'oscillations ; un miroir léger permet d'utiliser les lectures optiques et d'employer des oscillations d'amplitude très petite. Les cylindres avaient 16^{cm} de long et respectivement des masses de 30^{gr}, 50^{gr} et 100^{gr} environ. Les moments d'inertie étaient respectivement de 30313, 53236, 108770 en unités C.G.S. L'équipage mobile de notre appareil avait une masse variant de 50^{gr} à 100^{gr}. C'est donc aux résultats obtenus avec les deux dernières masses que nous avons donné la préférence. Les couples sont exprimés en unités C.G.S.

Fils.	Diamètre environ.	Longueur utile.	Couple cylindre de 30gr.	Couple cylindre de 50gr.	Couple cylindre de 100gr.	f.
	cm	cm				
(1)....	0,15	22,4	144,0	144,4	144,6	0,00280
(2)....	0,20	18,1	529,0	526,6	527,5	0,01022
(3)....	0,40	20,2	640,7	618,1	619,0	0,1197

Les résultats obtenus avec les fils (1) et (2) sont très satisfaisants; la durée d'oscillation était la même, quelle que fût l'amplitude. Les expériences avec le fil de cuivre (3), de gros diamètre, n'ont donné des résultats réguliers qu'en employant des oscillations très petites. Avec des amplitudes plus grandes, le décrément était plus fort que pour les petites oscillations.

La dernière colonne donne la force en dynes (agissant sur l'ampoule) nécessaire pour obtenir une division de déviation du micromètre. On peut, dans de bonnes conditions, apprécier des forces cinq fois plus faibles. A 1300°, avec le fil (2), on peut encore faire des mesures à une division près, c'est-à-dire que l'on peut encore évaluer, avec une précision de l'ordre de grandeur des $\frac{1}{100}$ de milligramme, les forces qui agissent sur un corps placé dans le four à cette température élevée. On a $f = \frac{cd}{lL}$, c étant le couple de torsion par unité d'angle, d la longueur d'une division du micromètre (0,00252), l la distance du centre de l'ampoule à l'axe de rotation ($5^{cm},42$), L la distance du micromètre à l'axe de rotation ($24^c,0$).

Réglage de la position de l'ampoule. — On a choisi un point déterminé dans le champ pour placer le centre de figure de l'ampoule. Pour retrouver à coup sûr la position de ce point, on a construit une petite planchette qui vient s'emmancher exactement sur les extrémités libres des bras de l'électro-aimant; des repères permettent de placer cette planchette horizontalement; elle est alors dans le plan de la *fig.* 1. La planchette est percée d'un trou circulaire d'un diamètre un peu plus grand que celui de l'ampoule et dont le centre est exactement au point o choisi. Le réglage de l'instrument est alors facile : le four étant retiré, on déplace les poids sur la plate-forme de l'équipage mobile jusqu'à ce que l'ampoule soit au milieu du trou de la planchette, l'équipage étant parfaitement libre et équilibré. On retire ensuite la planchette et on recouvre l'ampoule avec le four. Dans une étude préalable, on a déterminé la distance entre le fil de sus-

pension de l'équipage et un autre fil vertical passant par le centre du trou de la planchette mise en place sur l'électro-aimant; c'est la distance $l = 5^{cm},42$ dont il est question plus haut.

Mesure de l'intensité du champ magnétique. — Dans une étude préalable, on étudie l'intensité du champ au point choisi pour les mesures, en fonction de l'intensité du courant circulant dans l'électro-aimant; mais on sait que le champ n'a une valeur définie, pour un courant donné, que si l'on spécifie exactement la loi de variation de l'intensité du courant. Aussi, après avoir désaimanté une fois pour toutes l'électro-aimant par la méthode des renversements successifs avec courants décroissants, on s'astreint à constamment faire varier le courant dans le fil d'une façon cyclique toujours la même. Le courant passe toujours graduellement de — 8 ampères à + 8 ampères, puis de + 8 ampères à — 8 ampères. De la sorte, le champ est défini par l'intensité du courant, pourvu que l'on indique si l'on est dans la période croissante ou dans celle décroissante.

A vrai dire, cette méthode, qui consiste à définir l'intensité du champ par le courant circulant dans les bobines de l'électro-aimant est encore, même employé rationnellement, fort critiquable. Elle serait inadmissible pour des mesures un peu précises. On sait, en effet, que les trépidations jouent un rôle dans l'aimantation du fer tant qu'il n'est pas saturé, et il est certain que l'on n'a jamais deux fois de suite rigoureusement la même aimantation en répétant les cycles; mais, pour des mesures d'investigation générale, avec une précision de 1 à 2 pour 100 pour les mesures, il n'y a aucun danger à employer ce procédé, qui a l'avantage d'être fort pratique lorsque l'on a à exécuter un grand nombre d'expériences. Du reste, en faisant plusieurs mesures, les erreurs accidentelles dues aux trépidations disparaissent dans les moyennes.

Pour déterminer l'intensité du champ, on a employé la méthode de Weber : on retourne face pour face une bobine dont le plan des spires est normal au champ. La bobine est dans le circuit d'un galvanomètre balistique, qui permet d'évaluer le courant induit. On se sert d'un galvanomètre Thomson, étalonné et placé très loin de l'électro-aimant.

La bobine est seulement composée de quelques spires roulées sur un cylindre de bois de diamètre connu. On peut calculer la section moyenne des spires. Cette section était de l'ordre de grandeur de la section verticale des ampoules sur lesquelles on opérait le plus généralement.

Pour étalonner le galvanomètre balistique, on utilise le champ magnétique connu, créé par un courant connu circulant dans les spires d'un long solénoïde. Au milieu du solénoïde, on place une bobine formée d'une seule couche de fils roulés sur un cylindre de bois. Le flux créé par le courant du solénoïde dans cette bobine de section connue sert à étalonner le galvanomètre. Les deux bobines, celle utilisée pour le champ de l'électro-aimant et celle employée pour le champ du solénoïde sont, du reste, toutes les deux constamment dans le circuit passant par le galvanomètre. Enfin, le courant dans le solénoïde est mesuré par l'évaluation de la force électromotrice aux bornes d'un étalon de $\frac{1}{10}$ d'ohm parcouru par le courant. Pour évaluer la force électromotrice, on s'est servi d'un élément Daniell, cet élément étant monté avec une solution saturée de sulfate de cuivre et une solution de densité 1,4 de sulfate de zinc. La force électromotrice de cet élément est 1,09 à 20°.

Les résultats obtenus ont permis de tracer des courbes et de dresser un Tableau numérique donnant pour chaque intensité du courant i dans l'électro-aimant le champ correspondant H. Pendant la période croissante et pendant la période décroissante du courant, l'électro-aimant était parfaitement symétrique au point de vue du sens de l'aimantation. Voici quelques nombres extraits du Tableau en question (i est exprimé en unités arbitraires, H en unités C.G.S.) :

i.	0.	20.	40.	60.	80.	100.	120.	143.
H courant croît...	−20	177,0	376	572	769,0	960	1145	1356
H courant décroît.	+20	217,0	414	607	802,0	990	1160	1356

Le courant qui circule dans l'électro-aimant passe au travers d'un rhéostat, d'un commutateur et d'une résistance de maillechort d'environ $\frac{1}{20}$ d'ohm. L'intensité du courant i est donnée par les déviations d'un galvanomètre de d'Arsonval, shunté (monté avec aiguille, micromètre mobile et microscope fixe) et placé dans un circuit dont les points d'attache sont situés de part et d'autre de la résistance de $\frac{1}{10}$ de ohm.

Mesure de la dérivée du champ. — La formule donnée plus haut

$$f = \text{KMH}_y \frac{d\text{H}_y}{dx}$$

montre qu'il faut encore mesurer la dérivée du champ $\frac{d\text{H}_y}{dx}$ pour chaque intensité de courant dans l'électro-aimant pour pouvoir évaluer K. A cet effet, on place encore une bobine en O (*fig.* 1) avec le plan des spires normal au champ et l'on déplace brusquement cette bobine, parallèlement à elle-même, d'une très petite quantité Δx, suivant la ligne Ox normale au champ. Le flux φ à travers la bobine varie de $\Delta\varphi$, et l'on a

$$\Delta\varphi = s \frac{d\text{H}_y}{dx} \Delta x,$$

s étant la section totale des spires. On mesure $\Delta\varphi$ à l'aide du galvanomètre balistique. Il faut seulement déplacer la bobine d'une très petite quantité; on utilise des déplacements variant de $0^{mm},5$ à $1^{mm},5$. Pour produire rapidement ces déplacements, on se sert du mouvement rapide à crémaillère d'une monture de microscope; l'objectif est retiré et l'on emmanche dans le tube mobile une tige de

bois qui soutient la bobine à l'endroit du champ que l'on veut étudier. Pour mesurer les déplacements, un micromètre est solidaire du tube mobile, il est fixé latéralement le long de ce tube. Un microscope fixe, muni d'un réticule et braqué sur ce micromètre, permet de regarder, avant et après le mouvement, la position du micromètre et d'en déduire le déplacement avec une bonne exactitude.

Il s'agit de mesurer non plus le flux total à travers la bobine, mais bien une petite variation dans la grandeur de ce flux. On ne peut plus prendre comme bobine quelques spires enroulées sur un cylindre de diamètre connu, il faut une véritable bobine pleine de fils pour avoir des impulsions convenables au galvanomètre.

En opérant comme nous venons de l'indiquer, les résultats ne sont pas bien satisfaisants, la nouvelle bobine est, en effet, très sensible aux variations de flux qui tendent à se produire accidentellement. Dans ces expériences, les trépidations font varier constamment de très petites quantités l'intensité du champ. Il en résulte des variations de flux qui se traduisent par des déplacements continuels et irréguliers de l'image du galvanomètre. Il est préférable d'employer une méthode un peu différente pour mesurer la dérivée du champ. On a en chaque point d'un champ magnétique la relation

$$\frac{dH_y}{dx} = \frac{dH_x}{dy}.$$

Il revient alors au même de déterminer la deuxième quantité. Il faut pour cela placer encore la bobine en O (*fig.* 1), mais avec le plan des spires parallèle au champ et normal à Ox. Le déplacement doit se produire suivant la direction du champ Oy. On a alors pour la variation de flux $\Delta\varphi'$

$$\Delta\varphi' = s\,\frac{dH_x}{dy}\,\Delta y.$$

$\Delta\varphi'$ est le même que $\Delta\varphi$ pour un déplacement Δy égal à Δx; mais φ' est nul en moyenne, puisque la bobine a pour sa position moyenne ses spires parallèles au champ. Les variations du flux dues aux trépidations ne se font plus sentir, et l'on a la même sensibilité avec une stabilité bien plus grande de l'image du galvanomètre. L'expérience a montré que ces deux méthodes, pour déterminer la dérivée, donnaient sensiblement les mêmes résultats moyens, mais les mesures faites par la seconde méthode étaient plus concordantes entre elles que celles faites par la première.

Le déplacement Δy se produit et se mesure de la même manière dans la deuxième méthode que dans la première, seulement la tige de bois qui soutient la bobine doit être coudée à angle droit, parce que la présence des deux bras de l'électro-aimant ne permet pas de placer le tube mobile dans la direction du déplacement suivant le prolongement de Oy. Le tube se déplace donc parallèlement à Oy à une certaine distance de l'électro-aimant, et la bobine, soutenue par la tige de bois coudée, se déplace suivant Oy.

On a pu déterminer ainsi les points de la courbe de $\frac{dH_y}{dx}$ (*fig.* 1), mais cette courbe ne sert pas dans les mesures définitives; ce qu'il faut avoir, ce sont les valeurs de la dérivée pour le point O et pour diverses intensités de courants dans l'électro-aimant. Au lieu de refaire des mesures absolues, il a paru préférable de déterminer pour le même courant le rapport de la dérivée du champ au champ lui-même. On place, pour cela, constamment dans le circuit du galvanomètre la bobine qui sert à déterminer la dérivée et celle qui sert à déterminer le champ accouplées en tension. On fait d'abord une série complète de mesures du champ pour diverses valeurs de l'intensité du courant, puis, substituant les bobines l'une à l'autre, on fait une

série de mesures concernant la dérivée; enfin, replaçant la première bobine, on recommence une série analogue à la première. Soit δ la déviation lorsque l'on retourne dans le champ la bobine pour évaluer le champ, et soit s la surface de cette bobine; soit δ' la déviation obtenue avec la bobine dérivée de surface S; pour un déplacement l, pour le même état du champ, on a

$$\frac{\text{dérivée}}{\text{champ}} = \frac{\delta'}{\delta}\frac{1}{l}\frac{2s}{S}.$$

Nous avons trouvé que, pour des champs variant de 150 à 1350 unités, le rapport de la dérivée au champ était un nombre à peu près constant et égal à 0,188, aussi bien pendant la période croissante que pendant la période décroissante du courant dans l'électro-aimant. Les écarts de part et d'autre de la moyenne sont irréguliers et inférieurs à 1,5 pour 100. Le fer de l'aimant était loin d'être saturé.

Pour des champs inférieurs à 100 unités, les mesures de la dérivée devenaient moins précises : nous avons admis un peu arbitrairement que pour ces champs le rapport de la dérivée au champ restait encore exactement le même. On voit que le champ varie de $\frac{1}{5,32}$ de sa valeur par centimètres comptés le long de Ox. C'est à dessein que l'on a réalisé une chute aussi faible, malgré le désavantage très sérieux qui en résulte d'avoir à mesurer des forces très petites. On trouve une compensation dans le fait que l'on a plus de latitude pour régler la position de l'ampoule; enfin, quand l'ampoule n'est pas trop grosse, on peut admettre que le corps est tout entier à peu près dans les mêmes conditions dans toutes ses parties, au point de vue de l'intensité du champ magnétisant.

Mesure de la surface totale des spires d'une bobine. — Il est nécessaire de connaître la surface totale

des spires de la bobine qui a servi à déterminer la dérivée du champ. Il est absolument impossible d'évaluer cette surface par la mesure des dimensions géométriques des spires, car la petite bobine est remplie de fils. Pour déterminer la surface totale des spires, on la compare par une méthode électrique de comparaison à la surface connue d'une autre bobine.

La bobine (A), de surface connue, est formée d'une seule couche de fil enroulée sur un tube cylindrique de diamètre connu supérieur au diamètre extérieur de la bobine (B) dont on veut déterminer la surface. On assujettit ensemble les deux bobines tout contre l'une de l'autre ou l'une dans l'autre, de telle sorte que leurs spires soient parallèles et que leurs axes coïncident. On cherche ensuite à annuler, l'un par l'autre, les effets d'induction produits par la naissance d'un champ magnétique uniforme normal aux spires des deux bobines.

A cet effet, les bobines sont accouplées en tension dans le circuit d'un galvanomètre balistique, mais de manière que les courants d'induction se contrarient lors de la naissance d'un champ. Pour avoir un champ magnétique uniforme, on utilise la partie centrale à l'intérieur d'un long solénoïde dans lequel on peut faire circuler un fort courant. Pour amener les deux bobines à peu près à se compenser, on fait varier le nombre de spires sur la bobine (A).

On arrive ainsi à trouver que pour n spires le galvanomètre dévie dans un sens et que pour $(n+1)$ spires il dévie dans l'autre. Par une proportion à l'aide des déviations obtenues dans les deux cas, on évalue la fraction de spires qu'il faudrait ajouter aux n spires de A pour que la compensation se fasse exactement, c'est-à-dire pour que les deux bobines aient même surface [1].

---

[1] Dans toutes les expériences d'induction, les fils qui relient les bobines au galvanomètre ou les bobines entre elles sont toujours ac-

Cette méthode électrique de comparaison des surfaces de deux bobines donne d'excellents résultats, et elle pourrait, je crois, être utilisée dans d'autres occasions, même pour des mesures de précision.

Données numériques relatives aux bobines et au galvanomètre balistique. — La bobine A qui a servi à déterminer le champ était formée de huit spires de 2^{cm} de diamètre donnant une surface totale de $25^{cmq},13$. La bobine B placée dans le solénoïde et destinée à étalonner le galvanomètre, 87 spires de $3^{cm},54$ de diamètre, surface totale $856^{cmq},4$. Solénoïde pour étalonner le champ dans lequel on place la bobine B : longueur du solénoïde $49^{cm},2$; nombre de spires par centimètre de longueur 4,940, diamètre des spires $6^{cm},8$. D'où, en tenant compte de ce que le solénoïde n'est pas indéfini, le champ au centre du solénoïde est de 6,148 pour un courant de 1 ampère circulant dans le fil, et le flux dans la bobine B pour un courant de 1 ampère dans le solénoïde est égal à 5264.

Le galvanomètre balistique était un galvanomètre Thomson de faible résistance intérieure; l'inertie de l'aiguille avait été augmentée en ajoutant une masse additionnelle pour que les oscillations fussent assez lentes. Les bobines A et B étant accouplées en tension dans le circuit du galvanomètre, on a trouvé qu'il fallait une variation de flux de 2448 unités par impulsion de 1^{cm} lue à l'échelle du galvanomètre. Pour des déviations supérieures à 15^{cm}, il n'y avait plus proportionnalité entre les flux et les déviations (les déviations augmentent alors plus vite que le flux).

La bobine c pour mesurer la dérivée du champ a été comparée à une autre comme nous l'avons expliqué plus haut; sa surface a été trouvée équivalente à 55,6 spires d'une bobine formée d'une seule couche de fil, chaque spire ayant $2^{cm},51$ de diamètre. La surface de la bobine c est, d'après cette comparaison, égale à 276^{cmq}.

Couple Le Chatelier. — Nous nous sommes basés,

---

couplés en fils doubles bien isolés et tordus l'un autour de l'autre; de la sorte, on n'a pas d'autres effets d'induction que ceux qui se produisent dans les bobines.

pour la construction de la courbe de cet excellent instrument, sur les données suivantes :

Comparaison avec des thermomètres à mercure en verre de Baudin et de Delaunay, jusqu'à..	300°
Ébullition du soufre	445
Fusion du chlorure de sodium	780
Fusion de l'argent	960
Fusion de l'or	1052
Fusion du palladium	1500 (Violle.)

M. Violle a trouvé pour point de fusion de l'argent et de l'or 954° et 1035°. MM. Holborn et Wienn ont donné pour les mêmes corps 968° et 1070°. Nous avons pris pour l'argent et l'or la moyenne des résultats obtenus dans ces deux travaux (¹).

Avec ce couple, nous avons déterminé quelques points de fusion :

Antimoine pur du commerce 622° (dans tous les recueils on donne une température beaucoup moins élevée);

Magnétite (Fe^3O^4) cristallisée	1377°
Fer doux	1460
Nickel	1460
Soudure du couple	1690

Le galvanomètre de d'Arsonval qui servait avec le couple était monté avec un fil un peu plus fin que de coutume et l'on mettait une résistance en tension dans le circuit pour diminuer les déviations. Lorsque l'on voulait non plus mesurer la température, mais régler sa constance, on retirait la résistance pour avoir plus de sensibilité.

Marche des expériences. — On a donc déterminé par des mesures préliminaires :

1° La force nécessaire pour provoquer une déviation du micromètre avec chacun des fils de torsion;

(¹) Violle, *C. R.*, t. LXXXIX, p. 702; 1879. — Holborn et Wienn, *Wiedem. Ann.*, 47, p. 187; 1892.

2° La valeur de l'intensité du champ pour chaque intensité du courant qui passe dans les bobines de l'électro-aimant pendant la période croissante et pendant la période décroissante du courant;

3° Le rapport de la dérivée du champ au champ lui-même;

4° La courbe du couple Le Chatelier donnant la température.

Lorsque l'on veut faire une détermination des propriétés magnétiques d'un corps, il faut d'abord régler la position de l'ampoule et placer le four.

On fait faire ensuite à blanc plusieurs cycles complets à l'électro-aimant afin de l'amener toujours au même état avant de commencer les lectures.

Enfin, on observe à la température ambiante les déviations au micromètre pour diverses intensités de courant en faisant constamment parcourir des cycles d'aimantation à l'électro-aimant et en faisant seulement une ou deux lectures à chaque cycle. Cette manière d'opérer permet d'éviter l'erreur qui provient du déplacement du zéro de la balance de torsion et maintient toujours l'électro-aimant dans le même état. On fait ensuite varier la température en faisant passer le courant dans le four et l'on fait des nouvelles observations de déviations lorsque la température a été maintenue constante pendant vingt à trente minutes.

L'équilibre de température semble s'établir d'autant plus rapidement pour une même variation de température que le four est plus chaud. La porcelaine devient probablement plus conductrice aux températures élevées.

Lorsqu'une série complète est finie, on vide l'ampoule contenant le corps et l'on recommence ensuite avec l'ampoule vide tout ce que l'on a fait avec l'ampoule pleine pour corriger les résultats de l'action du champ magnétique sur l'ampoule et sur la tige de l'ampoule.

Cette correction pénible double presque le travail pour une série de mesures. En revanche, elle offre, peut-être, l'avantage d'éliminer quelques petites erreurs systématiques qui peuvent se produire par suite de l'échauffement du four et qui tendent à se reproduire de la même façon dans deux échauffements successifs.

Déterminations absolues. — Les expériences n'avaient pas été montées spécialement en vue d'une bonne mesure absolue, aussi les déterminations comportent, je pense, à ce point de vue, une incertitude de 3 ou 4 pour 100.

Toutefois une détermination précise n'ayant pas encore été faite de la valeur d'un coefficient d'aimantation, les nombres que j'ai trouvés ont encore un certain intérêt.

Les erreurs qui affectent le plus les mesures absolues dans mes expériences sont, je crois : d'abord l'incertitude sur la position de l'ampoule et la grandeur du bras de levier qui lui correspond, puis l'incertitude sur la position relative de la bobine qui a servi à mesurer le champ et de celle qui a permis de mesurer la dérivée; on n'est pas sûr que ces déterminations aient été faites bien exactement pour la même région du champ. Enfin, une incertitude générale résulte du très grand nombre de mesures d'une précision limitée qui influencent directement les résultats.

Déterminations relatives. — L'incertitude des valeurs relatives dans la comparaison des coefficients d'aimantation de deux corps différents est encore de 1 à 2 pour 100; la plus grande cause d'erreur provenant probablement de petites différences dans le réglage de la position de l'ampoule qui font varier la grandeur du bras de levier moyen qui lui correspond.

L'incertitude des valeurs relatives pour la comparaison des nombres des séries faites à diverses températures sans déranger l'ampoule est généralement inférieure à 1 pour

100 quand on se trouve dans de très bonnes conditions. Mais l'évaluation de la correction de l'ampoule diminue souvent la précision des résultats définitifs. Souvent aussi la détermination de la température n'est pas assez exacte.

Les mesures préliminaires ont été faites une seule fois au début des expériences. Il était à craindre que l'appareil n'éprouvât certains dérangements, que la sensibilité du galvanomètre ne subît des variations, que la température ne modifiât un peu l'état de l'électro-aimant. Pour parer d'un coup à toutes ces causes de troubles, on a fait dès le début une détermination sur une ampoule remplie d'eau, qui a été conservée pendant toute la durée des mesures. En répétant assez souvent cette détermination et en la comparant à la première, on a pu établir un facteur de correction pour les mesures faites avec les autres corps. Cette précaution n'était pas inutile et l'on a eu quelquefois, dans le cours de ces expériences qui ont duré plusieurs années, un facteur de correction dépassant 3 pour 100; encore fallait-il s'astreindre à n'opérer qu'à des températures ne s'écartant pas de plus de 4° de la moyenne prise égale à 20°.

Les mesures peuvent être toutes considérées comme des mesures relatives rapportées à l'eau pour laquelle on aurait adopté $0,79 \times 10^{-6}$ comme valeur du coefficient d'aimantation spécifique.

Corrections dues au magnétisme de l'air ambiant. — Nous avons fait une étude des propriétés de l'oxygène à diverses températures qui nous a permis d'évaluer exactement cette correction à toute température; nous en parlerons à propos de l'oxygène.

Pureté des corps étudiés. — Les propriétés magnétiques du fer sont tellement énergiques devant celles des corps diamagnétiques, que l'on doit s'appliquer à opérer avec des corps diamagnétiques aussi purs de fer que pos-

sible et l'on peut craindre de ne jamais avoir une pureté suffisante. Cependant souvent on ne rencontre pas là une difficulté insurmontable : cela provient de ce que le fer, lorsqu'il est combiné, perd généralement en grande partie ses propriétés violemment magnétiques; il suffit alors d'avoir une pureté relative (telle que celle que l'on a quand on ne trouve que des traces de fer, par les procédés analytiques usuels par exemple). Des quantités insignifiantes de fer peuvent au contraire modifier profondément les propriétés magnétiques, lorsqu'il est à l'état de métal, d'oxyde, de sulfure. Dans ce cas, il révèle quelquefois sa présence par des effets d'hystérésis marqués ou en donnant tout au moins une courbe d'allure compliquée pour l'intensité d'aimantation I en fonction du champ H. Au contraire, pour tous les corps faiblement magnétiques purs, $I = f(H)$ est une droite passant par l'origine.

J'ai fait quelques essais avec de la cire blanche imprégnée de quantités connues de fer métallique en poussière. Voici les conclusions que l'on peut tirer de ces expériences, en supposant que l'on ait affaire à un corps qui aurait les propriétés diamagnétiques de l'eau : $\frac{1}{100000}$ de poussière de fer (en poids) annule *en moyenne* le diamagnétisme, mais donne des effets d'hystérésis énormes; $\frac{1}{200000}$ de fer diminue de moitié le diamagnétisme et donne encore des effets d'hystérésis très énergiques; $\frac{1}{1000000}$ de fer donne en moyenne une erreur de $\frac{1}{10}$ dans l'évaluation de K, les effets d'hystérésis ne sont plus sensibles, mais la courbe $I = f(H)$ est nettement courbe et convexe vers l'axe des H.

Les effets d'hystérésis ne se montrent d'ordinaire que pour les champs faibles. On a cependant des effets de ce genre pour des champs énergiques avec la poussière de fer répandue dans un autre corps. Cela provient de ce que le champ magnétisant dans l'intérieur de grains de

fer est, en réalité, très petit, à cause du champ démagnétisant dû à l'aimantation.

Les poussières répandues dans une pièce d'un laboratoire sont ferrifères, mais produisent un effet différent de celui des poussières de fer pur. Cet effet, dû, je suppose, à l'oxyde de fer, est de transporter la droite que donnerait le corps faiblement magnétique pur pour $I = f(H)$, de telle sorte que cette droite ne passe plus par l'origine.

CHAPITRE II.

CORPS DIAMAGNÉTIQUES.

Nous avons étudié ces corps en les plaçant dans des ampoules de verre généralement assez volumineuses (plusieurs centimètres cubes), parce que les quantités à mesurer sont très petites. Les coefficients d'aimantation sont, en effet, beaucoup plus faibles en valeurs absolues pour les corps diamagnétiques que pour les corps faiblement magnétiques. On a opéré avec un four en verre dur plus large que le four de porcelaine et l'on n'a pas dépassé la température de 460°.

Pour opérer aux températures plus élevées, il aurait fallu mettre le corps dans des ampoules de platine ou de porcelaine; mais alors la correction due à l'ampoule aurait été beaucoup plus grande que la quantité à mesurer.

Nous avons étudié l'eau, le sel gemme, le chlorure de potassium, le sulfate de potasse, l'azotate de potasse, le quartz, le soufre, le sélénium, le tellure, le brome, l'iode, le phosphore, l'antimoine et le bismuth. Ce dernier corps a été l'objet d'une assez longue étude.

Pour tous ces corps, le coefficient d'aimantation s'est montré constant, quel que soit le champ pour des champs variant de 50 à 1350 unités.

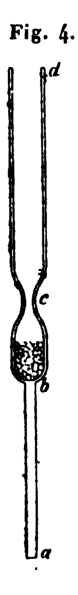
Enfin, aucun d'eux n'a donné lieu à des phénomènes

de magnétisme rémanent; sauf, pour un ou deux cas particuliers que nous signalerons, nous avons obtenu une droite pour $I = f(H)$. Les points donnés par expériences présentaient par rapport à cette droite des écarts irréguliers dépassant rarement 1 pour 100. Nous ne parlerons pas de ces vérifications dans ce qui suit, mais nous dirons une fois pour toutes qu'elles ont été faites pour chaque corps à chaque température.

Nous ne parlerons pas non plus généralement de la correction due à l'oxygène de l'air, qui a toujours été faite.

On construit les ampoules en prenant un tube bouché de 1^{cm} à 2^{cm} de diamètre, on soude une tige *ab* (*fig.* 4) de verre sur le

Fig. 4.



fond bouché : ce sera la tige de l'ampoule destinée à la soutenir dans le four. A 2^{cm} ou 3^{cm} du fond, on étrangle le tube bouché en *c* sans le fermer complètement et l'on introduit la substance sur laquelle on veut opérer.

Si l'on veut opérer à l'air, on coupe le tube en *c*; il faudra alors connaître la densité de la substance pour faire la correction due à la présence de l'air. Si l'on veut opérer dans une ampoule fermée, on commence par rétrécir beaucoup le tube en *c*, puis on fait le vide et l'on ferme en *c* l'ampoule vide d'air. Après avoir fait les mesures avec la substance, on fait une nouvelle série avec l'ampoule ouverte remplie d'air. On voit que, pour évaluer l'influence de l'air, il faut, dans le cas où l'on a fait d'abord le vide, connaître le volume intérieur de l'ampoule. Ce volume s'évalue soit directement en remplissant d'eau l'ampoule et en prenant le poids, soit indirectement en mesurant le volume extérieur de l'ampoule fermée et en retranchant le volume du verre. On fait le vide dans l'ampoule, quand on la ferme, parce que l'on ne peut savoir sans cela combien on a laissé d'air dedans au moment de la fermeture; car, à ce moment, on échauffe l'ampoule et la correction devient incertaine.

EAU. — L'eau, plusieurs fois distillée, était renfermée dans des ampoules en verre terminées par une pointe effilée fermée. Après les mesures, on ouvrait la pointe de l'ampoule et l'on faisait évaporer l'eau en plaçant l'ampoule dans une étuve à une température un peu supérieure à 110°. La vapeur d'eau s'échappait lentement par la pointe effilée et l'ampoule mettait plusieurs heures à se vider.

Dans ces conditions, toute poussière ou impureté contenue dans l'eau avait grande chance de rester dans l'ampoule. On reportait ensuite l'ampoule dans l'appareil pour déterminer la correction due à sa présence dans le champ. Les résultats étaient aussi corrigés de l'action de l'air, correction qui atteignait 4 pour 100 environ de la grandeur mesurée, lorsque l'on opérait à la température ambiante.

Cinq déterminations faites à la température ambiante et avec des ampoules différentes ont donné pour $(-K\,10^6)$ respectivement 0,790, 0,798, 0,786, 0,795, 0,770, dont la moyenne est 0,788.

Nous adopterons $(-K\,10^6) = 0{,}79$ pour l'eau, et cette

valeur peut être considérée comme le point de départ de toutes les autres déterminations.

M. Quincke a trouvé pour l'eau $(-K\,10^6) = 0,815$ (calculé par Du Bois).

M. Du Bois [1] a trouvé $-K\,10^6 = 0,837$ par la méthode de Quincke.

Pour déterminer l'effet d'une variation de température, nous avons fait une première série d'expériences en plaçant l'eau dans une ampoule de verre mince.

	t.	$-K\,10^6$.
Avant la chauffe	20°	0,775
»	103	0,785
Après la chauffe	20	0,788

Une deuxième série a été faite à une température plus élevée dans une ampoule épaisse pouvant supporter de fortes pressions. Malheureusement, la correction due à l'ampoule devient alors assez considérable.

	t.	$-K\,10^6$.
Avant la chauffe	21°,0	0,758
»	115,0	0,789
»	189,0	0,845
Après la chauffe	20,7	0,860

On voit que les valeurs obtenues à chaud sont intermédiaires entre celles obtenues à la température ambiante avant et après l'échauffement. Il faut en conclure que le coefficient d'aimantation de l'eau ne varie pas d'une façon sensible. Les nombres de la première série varient peu; cependant, dans les deux séries, on remarque que les valeurs de K vont constamment en augmentant depuis le début de chaque expérience. Ceci est surtout manifeste

---

(1) Du Bois, *Wied. Ann.*, t. XXXV, p. 137; 1888.

dans la deuxième série. Cet effet est dû, je pense, à l'attaque progressive du verre. Les mesures destinées à donner la correction de l'ampoule à diverses températures ont été faites après évaporation de l'eau dans l'étuve; la correction ne doit donc convenir que pour les dernières expériences de chaque série; l'ampoule était dans un autre état au début. La comparaison la plus digne de confiance est celle du dernier nombre à chaud avec la valeur à froid après refroidissement. Or, dans les deux séries, les nombres ainsi comparés sont très voisins.

Je crois que l'on peut en conclure que la variation du coefficient d'aimantation avec la température est très faible et probablement inférieure à 1,5 pour 100 entre 20° et 199°.

SEL GEMME. — On a opéré dans une ampoule ouverte contenant le sel gemme en petits fragments. On a trouvé, à 20°, $(-K\,10^6) = 0,573$; une série faite en vue de la température a donné :

	t.	$-K\,10^6$.
Avant la chauffe	16°,5	0,575
»	240,0	0,578
»	455,0	0,586
Après la chauffe	16,1	0,580

Il faut en conclure qu'entre 16°,5 et 455° le coefficient d'aimantation reste invariable. Il semble y avoir une petite indication en faveur d'une augmentation de 1 pour 100 dans la valeur de K, mais les expériences ne sont pas assez précises pour pouvoir affirmer une variation aussi faible.

Pour la correction due à l'air, on a admis une densité de 2,10 pour le sel.

CHLORURE DE POTASSIUM. — Il devait y avoir quelques traces de poussière d'oxyde de fer, parce que $I = f(H)$ donnait à froid une droite ne passant pas tout à fait par

l'origine. A chaud, au contraire, $I = f(H)$ donne une droite passant par l'origine.

t.	$-K\,10^6$.
17°,9	0,550
240,0	0,562
465,0	0,564

On doit en conclure que K ne varie pas d'une façon sensible; pour la correction due à l'air, on a admis une densité de 1,98.

Azotate de potasse.

	t.	$-K\,10^6$.
Avant la chauffe	18°	0,329
»	230	0,330
»	420	0,331
Après la chauffe	18	0,335

Le coefficient d'aimantation reste variable entre 18° et 420°. Cela est fort remarquable, car à 350° l'azotate fond et, en suivant les déviations quand la température augmente progressivement, il ne se produit aucun changement brusque. La valeur du coefficient d'aimantation est indépendant de l'état physique. Pour la correction due à l'air, on a admis une densité de 2,10.

Sulfate de potasse.

t.	$-K\,10^6$.
17°	0,430
260	0,431
460	0,446

Un accident a empêché de faire de nouveau une détermination à froid après chauffe, ce qui est cependant un contrôle utile. On doit conclure de cette série que le coefficient est sensiblement invariable.

Pour la correction due à l'air, on a admis une densité de 2,60.

QUARTZ (cristal de l'Isère). — Prisme hexagonal, bien formé, allongé suivant l'axe optique. Le cristal était soutenu au bout d'une tige de verre par une sorte de coupelle en verre.

Pour le cristal entier placé verticalement, normalement au champ magnétique, on a trouvé $-\mathrm{K}\,10^6 = 0,443$.

Le cristal entier était trop long pour occuper une autre position. Le cristal ayant été convenablement taillé, on a trouvé :

	$-\mathrm{K}\,10^6$.
Axe optique normal au champ et vertical....	0,439
Axe optique normal au champ et horizontal..	0,444
Axe optique suivant le champ..............	0,437

Les différences sont de l'ordre de grandeur des erreurs de réglage; nous admettons que le coefficient d'aimantation est sensiblement le même dans toutes les directions et que $(-\mathrm{K}\,10^6) = 0,441$.

Effet des variations de température. Axe optique vertical, normal au champ :

t.	$-\mathrm{K}\,10^6$.
22°,3..........................	0,443
210,0..........................	0,446
430,0..........................	0,449

Effet des variations de température. Axe optique suivant le champ :

t.	$-\mathrm{K}\,10^6$.
17°............................	0,438
405°...........................	0,446

Il semble y avoir une petite augmentation de K quand la température s'élève; mais elle est si faible que l'on doit conclure qu'à l'approximation des expériences le coefficient d'aimantation reste invariable.

Pour la correction due à l'air, on a admis une densité de 2,65.

M. Tumlirz [1] a trouvé que le quartz donnait des effets sensibles de magnétisme rémanent.

Nous n'avons rien observé de semblable; mais nos expériences indiquent seulement que l'aimantation rémanente est inférieure en valeur absolue au $\frac{1}{500}$ de l'aimantation due à un champ de 1350 unités. Nos expériences ne sont pas disposées de manière à déceler un effet très faible du magnétisme rémanent.

Soufre. — L'état allotropique ne semble pas avoir d'influence notable. Tout au moins il ne produit pas de différence atteignant 1 pour 100.

Le soufre octaédrique a donné à froid, immédiatement après avoir été fondu, la même valeur pour le coefficient d'aimantation qu'avant d'avoir été chauffé : il devait être alors transformé en soufre prismatique.

Cette valeur commune est $(-K 10^6) = 0,51$.

Le soufre en fleur (lavé au sulfure de carbone et à l'acide chlorhydrique) a donné un nombre notablement différent, 0,55; mais, après fusion, on a retrouvé la même valeur; ce qui indique nettement que le soufre insoluble a le même coefficient que les autres variétés allotropiques; seulement, la mesure était peu précise parce que l'on n'avait pu opérer que sur une quantité très petite de matière.

Effet de la température, 1re série :

t.	$-K 10^6$.
19°	0,507
100	0,514
125	0,517

A 125°, bien que resté assez longtemps à température

(1) *Wied. Ann.*, t. XXVII, p. 33; 1886.— *Wien. Akad.*, p. 93; 1886.

constante, le soufre octaédrique n'était qu'en partie fondu. On le fond à la lampe, puis nouvelle série :

t.	$-K\,10^6$.
19°	0,507
fondu 142	0,530
» 225	0,512

Ainsi, le coefficient d'aimantation n'est pas notablement modifié par la fusion et les diverses transformations qu'il éprouve entre 19° et 225°. Peut-être, après fusion à 142°, y a-t-il une augmentation passagère qui disparaîtrait à 225°. Les expériences ne sont pas assez précises ni assez nombreuses pour pouvoir affirmer une variation aussi faible.

Sélénium noir, vitreux (du commerce). Par la réaction du sulfocyanure de potassium, on distinguait des traces de fer dans cet échantillon. A diverses températures, on a :

t.	$-K\,10^6$.
19°	0,320
89	0,320
160	0,321
240	0,307
340	0,308
415	0,305
19	0,321

Il semble y avoir une petite baisse d'environ 4 pour 100 entre 160° et 240°. Cette baisse correspondrait à la fusion, qui a lieu vers 240°. Une nouvelle série de mesures serait désirable pour mettre ce point hors de doute.

Tellure. — Cet échantillon contenait des traces de fer. On a trouvé

t.	$-K\,10^6$.
20°,6	0,311
157	0,311
305	0,310

Donc le coefficient reste invariable entre 21° et 305°.

M. Ettinghaüsen (¹) a trouvé pour le tellure à la température ambiante, pour le coefficient d'aimantation en volume x, la valeur $(-x\,10^6) = 1,60$ pour un échantillon de tellure de densité 6,16. Cette valeur donnerait, pour le coefficient d'aimantation spécifique,

$$(-\mathrm{K}\,10^6) = 0,242,$$

nombre inférieur de 22 pour 100 à celui que j'ai trouvé.

Au contraire, les expériences de M. Ettinghaüsen et les miennes sont bien en accord pour le bismuth, comme on verra plus loin.

Brome. — On a fait une seule série de mesures à la température ambiante.

Elle a donné

$$(-10^6\mathrm{K}) = 0,410.$$

Pour faire la correction de l'ampoule, on a évaporé très lentement le brome à l'étuve, il a laissé dans l'ampoule quelques crasses très faibles, mais magnétiques; cependant, à l'analyse, on n'a pas pu trouver de fer.

(On a trouvé seulement un peu de bromure de potassium et des traces de sulfate de potasse en faisant évaporer, dans une grosse ampoule, comme précédemment, 30gr de brome.)

Iode plusieurs fois sublimé. — Cependant, après l'opération, l'iode, évaporé lentement à l'étuve, a encore laissé des crasses à peine visibles, mais donnant un léger effet magnétique.

t.	$-\mathrm{K}\,10^6$.
18°	0,385
107	0,380
164	0,389
18	0,385

(¹) *Beiblatt zu der Ann. des Phys. und Chem.*; 1888.

Le coefficient reste invariable même au moment de la fusion, qui a lieu vers 104°.

MERCURE. — Expériences inachevées faites sur un échantillon parfaitement pur. Je ne puis donner de nombres, mais j'ai pu constater qu'entre 20° et 300°, le coefficient d'aimantation ne variait pas d'une façon notable.

PHOSPHORE. — On introduit le phosphore fondu sous l'eau dans l'ampoule encore munie de son appendice CD (*fig.* 4). On fait ensuite évaporer la plus grande partie de l'eau, puis on chasse les dernières portions en faisant le vide. On ferme l'ampoule avec le phosphore sec dans le vide.

On a obtenu les valeurs suivantes :

t.	$-K\,10^6$.
20	0,918
40	0,914
70,5	0,928
20	0,928

On voit que le coefficient d'aimantation reste invariable quand la température passe de 20° à 70°. Au moment de la fusion, à 44°, il n'y a pas de variation.

L'ampoule, remplie de phosphore, est ensuite chauffée à l'étuve à 270° pendant 240 heures. Le phosphore blanc est, par cette opération, transformé en partie en phosphore rouge. L'ampoule est reportée dans l'appareil magnétique. On obtient les valeurs suivantes pour le coefficient d'aimantation K' du mélange de phosphore rouge et de phosphore blanc :

t.	$-K'\,10^6$.
17	0,789
275	0,800
17	0,795

La valeur de K' est indépendante de la température.

L'ampoule est ensuite cassée et le phosphore blanc est épuisé par le sulfure de carbone. On a trouvé que 0,68 du poids primitif du phosphore blanc s'était transformé en phosphore rouge.

Désignons par K_1 le coefficient d'aimantation du phosphore rouge, on a, entre 20° et 275°,

$$K_1 = \frac{K' - 0,32\,K}{0,68},$$

d'où, pour le phosphore rouge,

$$-10^6 K = 0,73.$$

Ce nombre est plus faible que celui de 0,92 trouvé pour le phosphore blanc. La différence est de 20 pour 100. Malheureusement, on a dû briser en miettes l'ampoule pour en détacher le phosphore rouge. Il a fallu faire la correction avec une autre ampoule à peu près pareille à la première, mais non identique. Il en résulte une certaine incertitude pour les valeurs numériques des coefficients d'aimantation des deux variétés de phosphore. Enfin, il convient de faire quelques réserves lorsque des nombres sont donnés par une expérience unique, surtout quand cette expérience a été longue et compliquée. Nous pensons cependant pouvoir affirmer que le coefficient d'aimantation du phosphore rouge est plus faible que celui du phosphore blanc, et que les deux coefficients ne varient ni l'un ni l'autre avec la température.

Antimoine. — L'antimoine pur du commerce contient des quantités très notables de fer. On a employé, pour ces mesures, un échantillon d'antimoine préparé par voie électrolytique (en solution chlorhydrique). On sait que l'antimoine se dépose de cette façon dans un état allotropique particulier; en le chauffant, on le ramène à la variété ordinaire. Voici les résultats obtenus

se succédant dans l'ordre dans lequel les expériences ont été faites :

		$-10^6 K$.
Température ambiante	18°	**0,683**
	240	0,676
	255	0,691
Température ambiante	18	**0,850**

Appareil réglé à nouveau :

Température ambiante	18	**0,865**
	270	0,721
	432	0,583
	540	0,468
Température ambiante	19	**0,936**
	580	l'ampoule éclate.

On voit facilement qu'une double cause de variation entre en jeu. L'antimoine se transforme, éprouve un changement dans sa constitution, puisque, après échauffement, la valeur du coefficient mesuré à la température ambiante a augmenté et passé ainsi successivement de 0,683 à 0,850 et à 0,936. D'autre part, le coefficient d'aimantation diminue fortement quand la température s'élève; à 540°, par exemple, le coefficient d'aimantation est presque deux fois plus faible qu'à la température ambiante.

Un accident a mis fin aux expériences. L'étude de ce corps serait à reprendre et donnerait à coup sûr des résultats intéressants.

Bismuth. — Le bismuth pur du commerce, en baguettes, dont les baguettes ont été grattées avec soin à la surface avec un morceau de verre, ne semble contenir que des traces de fer. Nous avons d'abord fait des mesures avec du bismuth de cette provenance. Quatre échantillons nous ont donné, à 20° pour $(-K\,10^6)$, les valeurs suivantes :

1,30, 1,04, 1,25, 1,22, avec une moyenne de 1,20 ou de 1,25 en éliminant la valeur 1,04.

Nous nous sommes servi ensuite de bismuth obtenu par voie électrolytique, qui nous a donné les valeurs suivantes pour quatre échantillons : 1,38, 1,351, 1,36, 1,34 avec une moyenne de 1,358.

La valeur plus forte pour les échantillons obtenus par voie électrolytique ne peut être attribuée à un état allotropique particulier du métal, car, après fusion, le coefficient d'aimantation de ces échantillons n'avait pas changé. La valeur plus forte doit donc vraisemblablement être attribuée à une pureté plus grande du corps.

Nous adopterons, pour coefficient d'aimantation K, la valeur

$$-10^6 K = 1,35;$$

la mesure sur le deuxième échantillon du bismuth électrolytique ayant été particulièrement bien soignée et cette valeur s'écartant peu de la moyenne.

M. Ettinghaüsen (1) a trouvé pour le bismuth

$$(-K 10^6) = 1,37.$$

Lorsque l'on augmente la température, le coefficient d'aimantation du bismuth diminue en valeur absolue et la loi de variation est linéaire, si bien que, de la température ambiante à la température de fusion, entre 20° et 273°, on peut représenter la valeur K_t du coefficient d'aimantation à $t°$ par une formule de la forme

$$10^6 K_t = 10^6 K_{20}[1 - \alpha(t - 20)].$$

Deux échantillons de bismuth du commerce ont donné pour α la valeur 0,00105.

Cinq échantillons de bismuth électrolytique ont donné

(1) *Wiedm. Ann*; 1881 et 1888.

pour α les valeurs : 0,001178, 0,001150, 0,001190, 0,001110, 0,001144, dont la moyenne est 0,001154. Cette valeur est plus forte que celle trouvée pour les échantillons du commerce; différence 10 pour 100 environ. Nous adopterons pour α la valeur 0,00115. On a alors, entre 20° et 273°,

$$10^6 K_t = 1,35[1 - 0,00115(t - 20)].$$

Voici, par exemple, pour une série d'expériences, les valeurs trouvées :

t.	$-10^6 K_t$.	$\frac{K_t - K_{20}}{K_{20}(t - 20)}$.
20	1,355	
83	1,258	0,001136
137	1,165	0,001196
200	1,086	0,001102
256	0,989	0,001144

La dernière colonne donne les valeurs de α calculées en combinant la mesure relative à chaque température avec celle relative à la température de 20°. On voit par ce Tableau et à l'inspection des points marqués sur la *fig.* 5 que l'on a une loi de variation linéaire. Du moins, on peut dire que les expériences ne sont pas assez précises pour indiquer pour $K = f(t)$ une courbure dans un sens ou dans l'autre. Il convient encore de remarquer que la température n'est connue qu'à quelques degrés près, que les erreurs relatives sur K sont de l'ordre de grandeur de $\frac{1}{200}$, et donnent des erreurs relatives bien plus fortes pour α.

A la température de fusion (273°) le coefficient d'aimantation du bismuth solide est $(-10^6 K_{273}) = 0,957$; c'est-à-dire que ce coefficient est alors les $\frac{7}{10}$ de ce qu'il était à 20°. Par fusion du bismuth le coefficient d'aimantation devient brusquement 25 fois plus faible.

Le bismuth fondu est, parmi les corps diamagnétiques

étudiés, celui qui a le plus faible coefficient d'aimantation spécifique. Ce coefficient d'aimantation du bismuth fondu reste invariable pour des températures comprises entre 273° et 408°. Nous avons trouvé pour (-10^6K) les valeurs suivantes pour trois échantillons de bismuth pur du commerce, à l'état de fusion, 0,040, 0,035, 0,030, dont la moyenne est 0,035. Pour trois échantillons de bismuth électrolytique à l'état de fusion, nous avons trouvé 0,037, 0,038, 0,042 (le dernier nombre se rapporte à une détermination peu précise avec une quantité de matière trop faible); nous adopterons pour le coefficient d'aimantation du bismuth fondu entre 273° et 400°

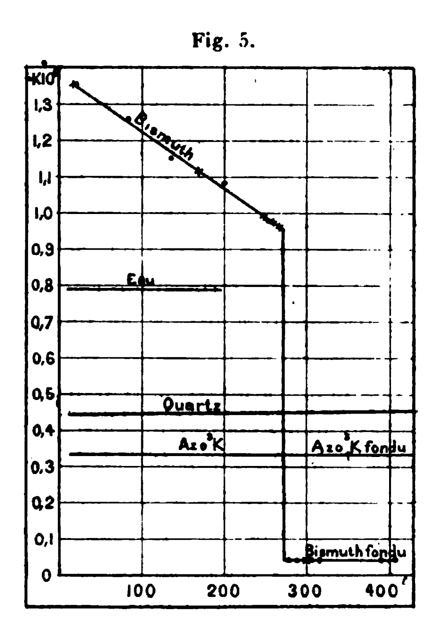
$$(-\mathrm{K}\,10^6) = 0{,}38.$$

État particulier du bismuth au moment de la fusion. — Nous nous sommes appliqués, dans certaines séries d'expériences, à faire des déterminations extrêmement rapprochées de la température de transformation magnétique (voir *fig.* 5). Nous avons vu ainsi que la chute des valeurs de K est parfaitement brusque à 273° ou tout au moins qu'elle se fait complètement dans un intervalle de température inférieur à 2°. Nous avons constaté aussi que la variation se fait à la même température par échauffement ou refroidissement.

Nous nous sommes aussi assuré que ce phénomène brusque de variation du coefficient d'aimantation correspond exactement au phénomène brusque de la fusion. C'est du moins la conclusion que nous croyons pouvoir tirer d'expériences assez curieuses, et qui semblent à première vue conduire à une conséquence précisément opposée à celle-là. Voici ce dont il s'agit : Le bismuth est placé en petits fragments de quelques millimètres de côté dans une ampoule où l'on fait le vide. On chauffe ensuite dans l'appareil pour l'étude des phénomènes magnétiques et l'on fait croître avec précaution la température jusqu'au-

dessus de celle de transformation magnétique, en ayant soin de dépasser à peine cette température. Lorsque la transformation magnétique est complète, c'est-à-dire lorsque le coefficient d'aimantation ne varie plus et a atteint la valeur correspondant au bismuth liquide, on laisse l'appareil se refroidir. On est alors fort étonné de

Fig. 5.



retrouver les morceaux de bismuth intacts, leur aspect extérieur ne diffère en rien de ce qu'il était avant la chauffe et ils sont disposés les uns sur les autres sans qu'un effondrement se soit produit. Il semble, d'après cela, que le bismuth n'a pas fondu, bien que sa transformation magnétique se soit produite; mais en examinant chaque petit fragment on trouve que la structure interne est complètement modifiée. Si on a employé, par exemple, des fragments de baguettes de bismuth de commerce constituées par des cristaux rayonnants à partir de l'axe de

chaque baguette, on trouve après chauffe des clivages parallèles entre eux dans chaque morceau, au lieu de la structure rayonnée. Si l'on a fait usage de petits morceaux de bismuth déposés par électrolyse, dont la structure interne est grenue, on retrouve après chauffe dans chaque morceau les grands clivages parallèles du bismuth fondu.

Il est vraisemblable, d'après les faits qui précèdent, que la fusion du bismuth s'est produite réellement, quand on a chauffé au delà de la température de transformation magnétique, mais que les morceaux ont gardé leur forme. Doit-on admettre que la viscosité du bismuth liquide est très grande, lorsque la température est voisine de celle de la fusion? Faut-il penser que la couche presque imperceptible d'oxyde qui recouvre la surface joue un rôle et se comporte comme une croûte solide à la surface? Je ne sais quelle explication il convient de donner à ce phénomène.

Voici encore quelques essais faits dans le but d'avoir quelques renseignements complémentaires sur cette question. On chauffe dans un bain de glycérine du bismuth baignant dans la glycérine ou placé dans des ampoules. Un thermomètre à mercure indique 266° pour la température normale de fusion ([1]). On amène le bismuth à quelques degrés au-dessus de la température de fusion. Il semble d'abord ne pas fondre lorsqu'il est en petits fragments; mais à la longue les arêtes des morceaux s'arrondissent, les faces se plissent et finissent par s'effondrer; les morceaux mettent plus de trois quarts d'heure à se réunir complètement, si la température ne dépasse pas de 1° celle de fusion. En remuant le bismuth dans la glycérine avec un fil de platine on réunit tous les morceaux

([1]) La valeur 273° indiquée par le couple au moment de la fusion du bismuth dans l'appareil aux mesures magnétiques est probablement un peu trop élevée.

assez rapidement. L'expérience est moins concluante que dans l'appareil magnétique, parce que l'on ne sait pas exactement le moment où l'on peut être certain que chaque morceau a atteint la température de fusion.

CHAPITRE III.

CORPS FAIBLEMENT MAGNÉTIQUES.

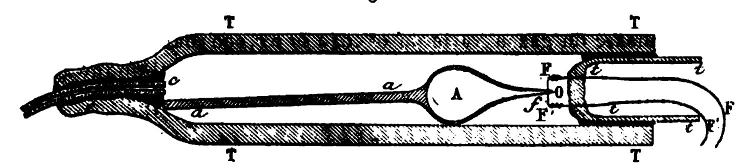
J'ai étudié l'oxygène et le palladium et fait quelques expériences sur l'air et sur le sulfate de fer dissous dans l'eau. On trouvera aussi dans ce Chapitre quelques renseignements sur les propriétés magnétiques du verre et de la porcelaine à diverses températures.

Les corps faiblement magnétiques ont un coefficient d'aimantation indépendant de l'intensité du champ, pour des champs compris entre 100 et 1350 unités.

OXYGÈNE.

L'oxygène est enfermé sous pression dans des ampoules de verre dur à parois épaisses. L'ampoule A est représentée (*fig.* 6) avec la tige *aa* qui servira à la soutenir dans


Fig. 6.



le four électrique. La pointe effilée est ouverte. Pour remplir et fermer l'ampoule sous pression, on la place dans un tube plus large à parois très épaisses TTTT, on comprime l'oxygène dans ce tube (après y avoir fait le vide pour chasser l'air); l'ampoule se remplit de gaz, on

ferme la pointe effilée *o* en faisant rougir le fil de platine *f* à l'aide d'un courant électrique ([1]). On sort du tube l'ampoule fermée et sous pression.

Pour entrer et sortir l'ampoule du tube TT, on retire le tube bouché *tttt* qui est mastiqué dans l'intérieur du premier. Le tube bouché est traversé par deux gros fils de platine FF, F'F' qui amènent le courant au fil de platine plus fin *f* légèrement tendu et qui seul doit rougir. Au moment où l'on mastique le tube *tt* après avoir introduit l'ampoule, on s'arrange pour que la partie effilée de l'ampoule vienne toucher et même appuyer légèrement sur le fil *f*. Il est nécessaire qu'il y ait contact entre le fil et le verre ([2]). Le gaz est introduit par le tube *c* mastiqué à l'autre extrémité du tube TT.

On fait les mesures magnétiques comme d'ordinaire avec une ampoule remplie d'oxygène; mais au lieu de retirer ensuite l'ampoule de l'appareil pour la vider, on chauffe sur place l'extrémité de la pointe effilée avec une flamme minuscule. La pointe s'ouvre, la plus grande partie du gaz s'échappe, la pression de l'intérieur se met en équilibre avec celle de l'atmosphère et l'on referme la pointe avec la petite flamme. Le poids du gaz qui s'est échappé est trop faible pour que l'équipage de la balance de torsion soit déséquilibré. On peut alors procéder aux expériences avec l'ampoule et le gaz restant, sans qu'il soit nécessaire de régler l'ampoule à nouveau; c'est un grand avantage au point de vue de la précision des résultats.

On évalue, par différence, l'effet produit par le gaz qui s'est échappé; on évalue, par différence également, en pesant l'ampoule avant et après l'opération, la masse de gaz qui s'est échappée.

La masse du gaz a varié de $0^{gr},040$ à $0^{gr},090$ dans ces expériences; on apprécie le $\frac{1}{20}$ de milligramme, ce qui donne une exactitude suffisante.

([1]) M. Perrot a déjà employé un artifice semblable pour fermer dans l'intérieur d'une marmite un ballon rempli de vapeur (*Journal de Physique,* t. VII, p. 132).

([2]) On peut fermer sous la pression atmosphérique la pointe effilée à l'aide d'une petite spirale de platine, chauffée par un courant, et qui entoure la pointe sans la toucher; mais, dans un gaz sous pression, il se produit des remous qui amènent un refroidissement suffisant pour empêcher le verre de fondre dans ces conditions.

Enfin, dans les deux séries, l'ampoule a subi la même action provenant du magnétisme de l'air extérieur; cette action disparaît dans les différences : il n'y a pas de corrections à faire de ce chef.

On a employé l'oxygène sous pression que l'on trouve dans le commerce; on fait passer le gaz à travers un tampon d'ouate pour qu'il n'entraîne pas de poussière du réservoir en fer dans lequel il est enfermé.

Le gaz oxygène du commerce contient une assez grande quantité d'azote, 9 pour 100 environ. On recueille une certaine quantité de gaz s'échappant du réservoir (dans les mêmes conditions que pour le remplissage de l'ampoule) et l'on dose volumétriquement, à l'aide de l'acide pyrogallique et de la potasse, la proportion d'oxygène.

L'azote, d'après Faraday, Becquerel et Quincke, a un coefficient d'aimantation au moins cent fois plus faible en valeur absolue que celui de l'oxygène, il en résulte que l'azote contenu dans l'ampoule ne doit pas intervenir pour $\frac{1}{1000}$ dans la valeur de la force exercée sur le gaz. On peut donc ne tenir compte que de l'oxygène. Dans une mesure, par exemple, on a trouvé 0,912 pour la proportion volumétrique de l'oxygène dans le gaz employé. La proportion en poids est 0,921. On admet que 0,921 du poids de gaz est la quantité d'oxygène qui intervient dans l'expérience et l'on néglige l'effet de l'azote.

Nous avons trouvé pour le coefficient d'aimantation spécifique de l'oxygène à la température de 20° :

$$10^6 K_{20} = 115.$$

C'est le résultat de notre mesure la plus soignée, faite avec de l'oxygène sous la pression de 18 atmosphères.

Deux autres mesures sous la même pression ont donné 114 et 113,5. Deux mesures, sous une pression de 5 atmosphères, ont donné une valeur plus forte de 5 pour 100; mais elles ont été faites avec une ampoule trop grosse pour notre appareil et les expériences avaient surtout pour but d'étudier l'effet des variations de température. A la précision près de ces dernières mesures, on peut dire que le coefficient d'aimantation spécifique est indépendant de la pression.

La valeur de l'aimantation de l'oxygène à la température de 20°, sous la pression de 1 atmosphère, rapportée à celle de l'eau prise sous le même volume dans le même champ est d'après notre mesure (— 0,193); ce nombre est voisin de ceux trouvés par Becquerel (— 0,182) et par Faraday (— 0,180).

Les déterminations faites par la méthode de Quincke par divers auteurs ne sont pas concordantes entre elles. Nous avons calculé les valeurs auxquelles elles conduisent pour le coefficient spécifique d'aimantation, en admettant, pour ramener les mesures à la température de 20°, la loi de variation avec la température que nous indiquons plus loin.

D'après Quincke : $10^6 K_{20} = 116$.

D'après une mesure de Du Bois (1) (faite à 15°) : $10^6 K_{20} = 87$.

MM. Tœper et Henning (1888) et M. Henning (2) ont déterminé la valeur absolue de la différence des coefficients d'aimantation en volume de l'oxygène et de l'air, sous une même pression. Dans le premier travail, les auteurs ont trouvé $0,131 \times 10^{-6}$ à la température de 20°. Dans le second, M. Henning a trouvé $0,096 \times 10^{-6}$ à 25°. Ces deux nombres conduisent respectivement aux valeurs $10^6 K_{20} = 125$ et $10^6 K_{20} = 94$ pour le coefficient d'aimantation spécifique de l'oxygène à 20°.

J'ai fait deux séries de déterminations à diverses températures. La première avec une ampoule en verre ordinaire de 7^{cc} de capacité, remplie d'oxygène sous une pression de 5 atmosphères environ, à la température ambiante. On a (3) (*fig.* 7) (points X) :

---

(1) Du Bois, *Wiedemann Ann.*, t. XXXV, p. 137; 1888.

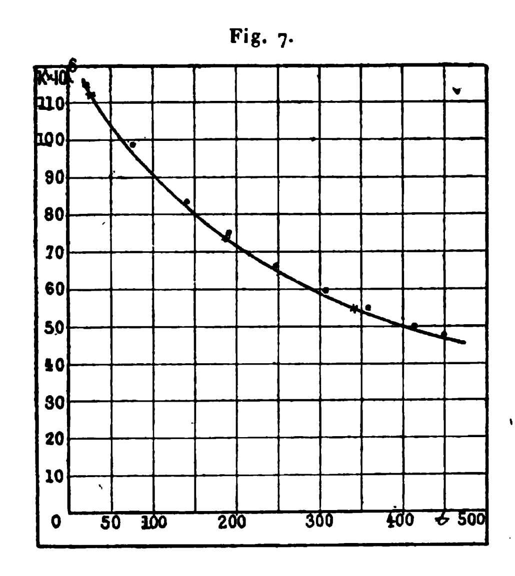
(2) *Wiedemann Ann.*, t. XXXIV, p. 730; 1888, et t. L, p. 485.

(3) La valeur à 25° a été trouvée égale à 119; on a ramené arbitrairement à 113 pour faire coïncider le point de départ des deux séries. Les valeurs à 185° et 345° ont été de même réduites dans le rapport

t.	10^4K.	$\frac{33700}{T}$.	Différence.
25°.........	113	113	0
185.........	73,3	73,5	—0,2
345.........	53,7	54,5	—0,8

La deuxième série a été faite avec une ampoule de verre dur, de 3^{cc} de capacité, remplie d'oxygène, à la température ambiante sous une pression de 18 atmosphères en-

Fig. 7.



viron; à 450° la pression devait être de 45 atmosphères; l'ampoule ne s'est pas déformée à cette température, sous cette assez forte pression. On a trouvé [Tableau I (*fig.* 7)] :

---

de 118 à 113. La première série n'avait pas été faite en effet en vue d'une détermination exacte de K à la température ambiante, mais seulement exécutée dans le but de constater la loi de variation avec la température.

TABLEAU I.

t.	10^6K.	$\frac{33700}{T}$.	Différence.	t'.	$t - t'$.
20°,5....	114,8	114,8	0	20°,5	0
75	98	96,8	+1,2	71	+ 4
138	82,8	82,0	+0,8	134	+ 4
188	74,7	73,2	+1,5	178	+10
249	61,2	64,6	+1,6	236	+13
306	59,6	58,2	+1,4	292	+14
362	54,0	53,1	+0,9	351	+11
411	50,1	49,3	+0,8	400	+11
452	46,9	46,5	+0,4	446	+ 6
188	74,5	73,1	+1,4	179	+ 9
21,2....	114,7	114,8	−0,1	20,7	+ 0,5

On voit que le coefficient d'aimantation varie suivant une loi hyperbolique; la courbe (*fig.* 7) représente les valeurs de K calculées par la formule

$$10^6 K_t = \frac{33700}{T},$$

où $T = 273 + t$ représente la température absolue.

La simple inspection de la courbe et des points marqués montre que cette courbe représente, à peu de chose près, les données de l'expérience. La courbe en LK fonction de LT (*fig.* 13, p. 387) est une droite de coefficient angulaire égal à -1. La loi de variation de K est donc extrêmement simple : *Entre* 20° *et* 450° *le coefficient d'aimantation spécifique de l'oxygène varie en raison inverse de la température absolue.*

Avec quelle précision cette loi se trouve-t-elle vérifiée? Les expériences permettent-elles de certifier un écart dans un sens déterminé? Il m'est bien difficile de répondre à ces deux questions. La première série indique une vérification excellente. Les écarts sont certainement inférieurs à ceux auxquels on doit s'attendre d'après la précision

probable des expériences. La deuxième série donne au contraire pour K des valeurs toujours un peu plus fortes que celles calculées par la formule. L'écart est surtout sensible vers 200° et 300°; les valeurs trouvées sont alors de 2,4 pour 100 plus fortes que les valeurs calculées. Cependant la précision des mesures d'attraction est au moins de 1 pour 100 lorsqu'il s'agit de comparaisons sans dérangement de l'ampoule.

Si l'on acceptait comme parfaitement corrects les résultats de ces expériences, on conclurait que pour des pressions faibles la loi se vérifie rigoureusement et que, pour les pressions fortes, il y a des écarts notables, la courbure de la courbe représentative étant moins accentuée. Je ne crois pas que l'on puisse tirer de pareilles conclusions. L'incertitude du résultat provient de la possibilité d'une erreur systématique dans l'évaluation des températures. On n'est jamais sûr en effet que l'indication du couple donne exactement la température moyenne de l'ampoule. On se trouve, dans les deux séries, dans des conditions bien différentes à ce point de vue. Dans la première, l'ampoule était assez volumineuse et à parois peu épaisses. Dans la deuxième, l'ampoule était plus petites, mais avec des parois beaucoup plus fortes. On a fait figurer, dans le Tableau de la deuxième série, les valeurs de t' et de $(t - t')$. t' est la valeur de la température qui vérifierait la formule pour les valeurs de K données par expérience. L'écart atteint 14° au maximum : il me paraît bien grand pour être attribué à une erreur systématique; cependant il ne m'est pas possible d'affirmer que cet écart ne puisse, dans certains cas, se rencontrer entre la température du couple et la température moyenne de l'ampoule (¹).

(¹) J'ai eu souvent à déplorer, pendant ce travail, cette incertitude sur la précision de l'évaluation des températures. Je n'ai pas cru devoir

Nous nous contenterons donc de dire que la formule $10^6 K_t = \frac{33700}{T}$ convient pour calculer le coefficient d'aimantation spécifique de l'oxygène avec une précision probablement supérieure à 2 pour 100 entre 20° et 450°.

AIR.

Les déterminations faites sur l'oxygène permettent de calculer les propriétés magnétiques de l'air à diverses températures, si l'on admet (d'après les expériences de Becquerel, Faraday et Quincke) que l'azote a une influence négligeable. La valeur ainsi calculée pour le coefficient d'aimantation spécifique K de l'air est donnée par la formule [1]

$$10^6 K_t = \frac{7830}{T}.$$

On a fait une mesure sur l'air pris à la pression atmosphérique et à la température de 24°. Dans ce but, on a pris une ampoule volumineuse à pointe très effilée, dans laquelle on a fait le vide en la plaçant dans le même tube (*fig.* 6) que celui qui a servi à remplir les ampoules d'oxygène et en la fermant avec le vide par le même procédé. L'ampoule vide était placée dans l'appareil aux mesures magnétiques; on a fait une série de déterminations, puis, sans rien déranger, on a cassé les extrémités de la pointe avec une pince en cuivre; l'air est rentré et l'on a fait une nouvelle série de mesures. Les déviations étaient

multiplier le nombre de ces expériences sur l'oxygène. Ces expériences sont longues et demandent beaucoup de soins et, comme les causes d'erreur sont systématiques, j'aurais, dans les mêmes conditions, fait un gros travail, pour ne pas acquérir une certitude beaucoup plus grande dans les résultats. Pour avoir une précision plus grande, il faudrait commencer par perfectionner la construction de l'appareil de chauffage.

[1] En admettant 22,23 pour 100 d'oxygène en poids dans la composition de l'air (LEDUC, *Journal de Physique*, p. 231; 1890).

faibles, mais les mesures peuvent se faire à froid à $\frac{1}{10}$ de division près pour les petites déviations. Enfin le poids de l'air, $0^{gr},0126$, se calcule d'après le volume $10^{cc},26$ et la variation de pression 750^{mm}.

Il est impossible de se servir des constantes du champ avec une ampoule aussi grosse, mais on peut faire une série avec l'ampoule remplie d'eau ; on a une valeur relative de l'air par rapport à l'eau et l'on calcule la valeur absolue en admettant pour l'eau $10^6 K = 0,79$. On trouve ainsi pour l'air à 24° : $10^6 K_{24} = 26,6$. Par la formule donnée plus haut, on trouve pour la même température : 26,3. La vérification est aussi satisfaisante que possible, meilleure même que celle que l'on pouvait prévoir, d'après la précision probable des expériences. On peut considérer cette expérience comme une confirmation de ce fait que l'influence de l'azote est insensible.

Si l'on suppose que l'azote a un coefficient d'aimantation spécifique de l'ordre de grandeur de la plupart des autres corps diamagnétiques, de l'ordre de grandeur de celui de l'eau par exemple, il en résulterait qu'à 20° le coefficient d'aimantation de l'air serait environ de 2 pour 100 plus faible que celui calculé en tenant compte seulement de l'oxygène. Vers 400° l'influence serait de 4 pour 100 environ, etc., c'est-à-dire qu'il est probable que la formule donne des résultats d'autant plus inexacts que la température est plus élevée.

Il est nécessaire de connaître le coefficient d'aimantation de l'air à diverses températures pour pouvoir corriger les mesures magnétiques faites dans l'air. Heureusement il n'est pas nécessaire de connaître le coefficient avec une grande précision pour cet usage.

C'est le coefficient d'aimantation en volume x dont on a besoin. Il est donné, en tenant compte seulement de l'oxygène, par la formule

$$10^6 x_t = \frac{2760}{T^2}.$$

Le coefficient d'aimantation en volume de l'air varie en raison inverse du carré de la température absolue si l'on néglige l'influence de l'azote ; à 20° on a $10^6 x_{20} = 0{,}0322$. Sur l'eau de coefficient spécifique $10^6 K = -0{,}79$ et de densité 1 la correction due à la présence de l'air est de 4 pour 100. Pour un corps de densité d la correction est $\frac{0{,}0322}{d}$.

A 300° on a $10^6 x_{300} = 0{,}0084$, la correction devient négligeable pour la plupart des corps. Ainsi aux températures élevées, les valeurs de x données par la formule deviennent moins certaines ; mais la correction due à l'air devient négligeable (1).

SELS MAGNÉTIQUES.

Expériences de MM. Wiedemann et Plessner (2). — M. Wiedemann a découvert que le coefficient d'aimantation de tous les sels magnétiques dissous diminue quand la température augmente ; que le coefficient de variation du coefficient d'aimantation est le même pour tous les sels ; que ce coefficient de variation est en valeur absolue voisin du coefficient de dilatation des gaz. Les expériences plus récentes de M. Plessner ont confirmé ces résultats.

M. Wiedemann représente le coefficient d'aimantation K_t à $t°$ dans le voisinage de la température ambiante par une formule linéaire de la forme

$$K_t = K_0(1 - \alpha t). \quad (1)$$

$\alpha = 0{,}00325$, d'après M. Wiedemann, pour des températures comprises entre 15° et 80°.

---

(1) J'ai admis arbitrairement que, dans un four ouvert par en bas et porté à une température élevée, la composition de l'air ne change pas.

(2) WIEDEMANN, *Pogg. Ann.*, t. CXXVI, p. 1 ; 1865. — PLESSNER, *Wied. Ann.*, t. XXXIX, p. 336 ; 1890.

$\alpha = 0,00355$, d'après M. Plessner, pour des températures comprises entre 15° et 60°.

M. Wiedemann a trouvé la même valeur de α pour des solutions de sulfate de protoxyde de fer, de chlorures ferreux et ferrique, de sulfate de nickel, d'azotate de cobalt, de ferricyanure de potassium. M. Plessner a trouvé une même valeur pour α pour les solutions de perchlorure de fer, de sulfate de manganèse, de sulfate de nickel, d'azotate de cobalt.

Les résultats de MM. Wiedemann et Plessner montrent que la loi de variation du coefficient d'aimantation est une fonction de la température seule, où n'entre aucun coefficient propre à la substance que l'on considère. Si, de plus, l'on admet que le fait que le coefficient de variation est voisin du coefficient de dilatation des gaz n'est pas dû au hasard et est au contraire l'expression d'une loi naturelle, on en conclut que ce fait doit se reproduire si l'on prend comme point de départ toute autre température que la température de la glace fondante. Le coefficient de dilatation des gaz est du reste, pour chaque température, pris comme point de départ, l'inverse de la température absolue T; on a

$$\frac{1}{K_t}\frac{dK_t}{dt} = \alpha = -\frac{1}{T};$$

si ceci est vrai à toute température, on en déduit

$$K_t = \frac{A}{T}, \tag{2}$$

A étant une constante qui dépend de la nature du sel. Le coefficient d'aimantation doit varier en raison inverse de la température absolue, c'est-à-dire suivant la même loi que celle que nous avons constatée pour l'oxygène. C'est la conséquence logique des découvertes de M. Wiedemann, si le voisinage de la valeur de α et de la valeur du

coefficient de dilatation des gaz n'est pas une coïncidence purement fortuite.

Nous allons discuter de plus près les expériences de MM. Wiedemann et Plessner, pour voir si elles s'accordent avec la formule ci-dessus. On remarque tout d'abord que les valeurs trouvées pour α sont plus faibles que $0{,}00367 = \frac{1}{273}$, ce qui doit être d'après la formule (2). Ces coefficients sont même trop forts pour la loi inverse de la température absolue.

Pour les limites de température dans lesquelles ont eu lieu les expériences, cette loi indiquerait un coefficient α voisin de 0,0030.

Nous reproduisons ici, Tableau II, une des séries d'expériences de M. Wiedemann relative au sulfate de protoxyde de fer en solution dans l'eau : la première colonne indique la température t, la deuxième les coefficients d'aimantation, exprimés à l'aide d'une unité entièrement arbitraire ; la troisième colonne donne les températures absolues, et la quatrième le produit KT, qui devrait être constant, si la loi inverse de la température absolue était exactement vérifiée.

TABLEAU II.

t.	K.	T.	KT 10^{-3}.
15°	952	288	274
21	928	294	273
27	906	300	272
33	895	306	274
39	870	312	272
45	854	318	272
51	834	324	270
58,5	814	331,5	270
68	795	341	271
81	750	354	266

On voit qu'entre 15° et 68° le produit KT est constant,

les différences étant certainement de l'ordre de grandeur des erreurs possibles dans les observations. La valeur obtenue à 81° est un peu plus faible.

Voici de même une des séries d'expériences de M. Plessner (Tableau III) sur le sulfate de cobalt en solution dans l'eau :

TABLEAU III.

t.	K.	$\alpha\,10^6$.	T.	$KT\,10^{-4}$.
8°,9......	26052	»	281,9	734
44,3......	22619	3603	317,3	718
45,8......	22500	3576	318,8	717
47,7......	22201	3685	320,7	712
56,9......	21548	3490	329,9	711
59,0......	21463	3409	332,0	712
60,9......	21421	3324	333,9	715

La troisième colonne donne les valeurs de α calculées par l'auteur en combinant la détermination faite à la température ambiante (8°,9), avec chacune des autres déterminations. On voit que les valeurs obtenues pour α sont de plus en plus petites à mesure que la température finale est plus élevée. La loi de variation n'est donc pas linéaire : K fonction de t donne une courbe convexe vers l'axe des températures.

Le produit KT peut être considéré comme constant pour les déterminations comprises entre 44°,3 et 60°,9; mais, si l'on compare ce produit constant à celui obtenu à la température ambiante, on trouve une différence notable de 2,6 pour 100.

Les mêmes remarques peuvent être faites pour chacune des séries de mesures de M. Plessner. D'après ces expériences, la loi de variation K serait donc un peu plus rapide que la loi inverse de la température absolue ([1]).

([1]) Je signalerai une remarque que je trouve dans le Mémoire de M. Plessner. Les solutions magnétiques étaient contenues dans une ampoule en verre, au milieu de laquelle se trouvait le réservoir d'un

Expériences avec le sulfate de protoxyde de fer. — J'ai fait quelques expériences avec ce sel magnétique en solution dans l'eau, dans des limites de température un peu plus étendues que celles employées par MM. Wiedemann et Plessner. Je n'ai fait que quelques essais, parce que mon appareil ne se prêtait pas à des mesures précises de température; cependant j'ai pu constater que la loi de variation est loin d'être linéaire et que la loi inverse de la température absolue convient, au moins en première approximation, pour représenter le phénomène.

La solution de protoxyde de fer dans l'eau, préalablement purgée d'air, contenait 5,35 de sel anhydre et 94,65 d'eau pour 100 de solution. On a calculé le coefficient d'aimantation spécifique K du sulfate anhydre en supposant que l'eau avait, à toute température dans la solution, un coefficient d'aimantation égal à $(-0,79 . 10^6)$.

Les mesures sont faites à 15°, 46° et 108°.

t.	10^6K.	T.	KT 10^6.
12°..........	**85,8**	**285**	**24500**
46..........	75,6	319	24100
14,5........	**84,1**	**287,5**	**24200**
108.........	63,2	381	24100
15..........	**83,0**	**288**	**23900**

---

thermomètre à mercure. L'auteur a admis dans ses calculs que l'eau, le verre et le mercure avaient des propriétés diamagnétiques qui diminuaient en valeur absolue de la même façon que les propriétés magnétiques des sels magnétiques. Il estime que, si les propriétés diamagnétiques de ces corps étaient invariables, les valeurs qu'il a trouvées pour α seraient trop fortes en valeurs absolues de 0,3 à 0,8 pour 100.

D'après mes expériences, l'eau et le mercure ont des propriétés diamagnétiques invariables, et les propriétés diamagnétiques du verre augmentent fortement avec la température, comme nous le verrons plus loin.

L'erreur possible signalée par M. Plessner existe donc réellement et est encore plus forte qu'il ne le prévoyait. La correction de cette cause d'erreur est de nature à diminuer l'écart existant entre les résultats des mesures et la loi inverse de la température absolue; toutefois je ne pense pas qu'elle soit suffisante pour amener un accord complet.

Le produit KT du coefficient d'aimantation par la température absolue est un nombre constant (¹).

En admettant la loi inverse de la température absolue, on a, pour le sulfate de fer,

$$K\,10^6 = \frac{24200}{T}.$$

La valeur de la constante n'est pas très certaine.

Expériences de M. Plessner sur les sels magnétiques à l'état solide. — M. Plessner a encore étudié quelques sels à l'état solide, préalablement desséchés à 250°. J'ai calculé, d'après ces expériences, le produit KT du coefficient d'aimantation par la température absolue. On trouve, par exemple, KT étant exprimé en unités arbitraires :

Pour le sulfate de manganèse

t.......	19°,3	51°,5	60°,6
KT.....	1013	1018	1013

Pour le sulfate de cobalt

t.......	12°,5	49°,1	58°,8	59°,5
KT.....	1213	1228	1228	1227

On peut dire que, pour ces deux solides, la loi inverse de la température se vérifie exactement.

Pour le sulfate de nickel, on trouve

t.......	12°,2	39°,6	48°,3	59°,7
KT.....	590	589	580	551

Pour ce dernier sel, la loi de variation est plus rapide que ne l'indique la loi inverse de la température absolue.

(¹) Pendant les expériences, il s'est formé un peu de peroxyde de fer, l'eau n'ayant probablement pas été parfaitement purgée d'air.

PALLADIUM.

Le palladium qui a servi dans ces expériences était parfaitement pur ([1]). On a étudié les propriétés magnétiques de ce métal depuis la température ambiante jusqu'à 1370°.

On place le palladium en petits fragments dans une ampoule de porcelaine (telle que celle représentée *fig.* 8, p. 370). Cette disposition permet de conserver le corps parfaitement pur, ce qui pourrait ne pas avoir lieu si on le chauffait dans une ampoule de platine. Malheureusement les ampoules de porcelaine sont à parois épaisses et sont assez notablement magnétiques. Le palladium ne donnant pas des effets magnétiques bien intenses, il en résulte que les corrections dues à l'ampoule sont du même ordre de grandeur que les quantités à mesurer. Cette circonstance défavorable a beaucoup nui à la précision des résultats. Ce sont surtout les mesures faites aux températures peu élevées qui ont été rendues incertaines, parce que les propriétés magnétiques de la porcelaine sont alors fortement modifiées par les variations de température.

Voici les déterminations faites dans l'ordre où elles ont été obtenues :

TABLEAU IV.

θ.	$K\,10^6$.	T.	$TK\,10^6$.
22°.........	**5,3**	**295**	**1560**
134..........	3,85	407	1570
23..........	**5,3**	**295**	**1560**
312..........	2,78	585	1620
435..........	1,97	708	1400?
697	1,563	970	1520
22°,5.......	**5,62**	**295,5**	**1660**
1108.	1,10	1381	1520
1310.	0,92	1583	1460
1370.........	0,875	1643	1440
24,6.......	**5,62**	**297,6**	**1670**

([1]) M. Finck, qui a fait une étude chimique des composés de ce métal, a bien voulu me donner un échantillon parfaitement pur, qu'il a préparé lui-même.

En construisant la courbe K, fonction de θ, d'après ces résultats, on voit que les expériences ne sont pas très satisfaisantes. Elles semblent indiquer une petite perturbation vers 400°; mais cela est douteux, une nouvelle série serait nécessaire. Les valeurs de la dernière colonne du Tableau montrent que la loi inverse de la température absolue est tout au moins applicable comme première approximation assez grossière. Ceci est encore visible sur la figure (*fig.* 13, p. 387). On a représenté (points) les valeurs de logarithme de K, données par expérience, prises en ordonnées en fonction des valeurs de logarithme de T pris en abscisses, et la droite

$$\mathrm{L}\mathrm{K} = \mathrm{L}\,0{,}00152 - \mathrm{L}\mathrm{T}$$

correspondant à la formule

$$\mathrm{K}_\theta = \frac{0{,}00152}{\mathrm{T}}.$$

Les valeurs de K semblent diminuer quand la température s'élève plus vite que ne l'indique la loi inverse de la température absolue; mais il est fort remarquable que cette loi convienne pour représenter approximativement les variations du coefficient d'aimantation dans l'énorme intervalle de température de 1350°.

Avant de faire cette série d'expériences sur du palladium très pur, j'avais fait quelques mesures avec un échantillon de palladium impur qui contenait, entre autres impuretés, une quantité notable de fer. Les résultats obtenus avec cet échantillon ont donné presque le même coefficient d'aimantation à la température ambiante que pour le palladium pur; mais les variations de température produisaient un effet tout différent.

θ.	K 10⁶.	T.	T K 10⁶.
15,6........	5,64	288,6	1630
231°.........	4,02	504,0	2030
398.........	3,23	671,0	2170
15,6........	5,67	288,6	1640
469..........	3,0	742,0	2230

Le coefficient d'aimantation diminue beaucoup moins rapidement quand la température augmente que pour le palladium pur. La loi inverse de la température absolue ne s'applique plus : on voit dans le Tableau que le produit KT n'est pas constant ([1]).

Verre et porcelaine.

Le *verre* est le plus souvent diamagnétique, mais quelquefois magnétique à la température ambiante, cela dépend évidemment de la proportion d'oxydes magnétiques qui entrent dans sa composition. Dans le cas où il est magnétique, le verre devient cependant diamagnétique lorsqu'on élève la température. Dans tous les cas, les propriétés diamagnétiques s'accentuent quand la température s'élève. La vitesse de variation est d'autant plus rapide que la température est plus basse. Nous n'avons pas fait d'étude spéciale; voici cependant trois nombres déterminés sur un échantillon de verre provenant d'un tube à essai. La deuxième ligne donne les coefficients d'aimantation exprimés dans une unité arbitraire :

θ............	20°	196°	428°
K...........	(−43)	(−70)	(−78)

([1]) Il convient peut-être de rapprocher ce fait de celui que donne l'étude de la conductibilité métallique. La conductibilité des métaux purs varie à peu près en raison inverse de la température absolue, tandis que la conductibilité des métaux impurs varie moins rapidement avec la température.

Les variations des propriétés magnétiques du verre avec la température s'expliquent simplement en admettant que le verre est formé en majeure partie d'une substance diamagnétique dont les propriétés restent invariables à toute température. Il contient en outre une petite quantité d'une substance relativement fortement magnétique, dont les propriétés diminuent en suivant une loi voisine de la loi inverse des températures absolues. Les effets produits par ces deux substances se détruisent en grande partie à la température ambiante; aux températures élevées, la substance magnétique ne produit plus d'effet sensible et le verre tend à devenir une substance diamagnétique à propriétés invariables avec la température.

Nous avons eu à étudier les variations de propriétés magnétiques avec la température d'un grand nombre d'ampoules de verre, généralement faiblement diamagnétiques à la température ambiante. Les variations avec la température sont fort gênantes. Supposons que l'on étudie, par exemple, un corps diamagnétique de coefficient d'aimantation constant à toute température, on ne peut déduire cette constance que de la différence de deux séries de mesures (l'une avec *ampoule + corps*, l'autre avec *ampoule seule*), variant toutes deux de la même façon avec la température. La constance du coefficient serait constatée bien plus facilement et bien plus sûrement si l'on avait des ampoules de propriétés magnétiques invariables.

La *porcelaine* se conduit d'une façon analogue. Nous n'avons de renseignements que sur des ampoules de porcelaine de Bayeux émaillées. Ces ampoules sont assez fortement magnétiques à la température ambiante et deviennent seulement diamagnétiques entre 600° et 800°. Voici des nombres (2e colonne) proportionnels à l'action magnétique à diverses températures pour une ampoule de porcelaine émaillée :

θ.	
°	
19	+ 520
75	+ 380
155	+ 280
235	+ 174
503	+ 93
714	+ 26
810	0
1030	— 37
1200	— 55

A la température ambiante, la variation des propriétés magnétiques est extrêmement rapide.

CHAPITRE IV.

CORPS FERRO-MAGNÉTIQUES.

J'ai étudié le fer, de la température ambiante jusqu'à 1360°, pour des champs variant de 25 à 1350 unités. J'ai encore étudié la magnétite et le nickel, mais seulement aux températures supérieures à celle de transformation magnétique. Enfin, j'ai fait quelques expériences sur la fonte.

FER DOUX.

Disposition des expériences. — On sait que, dans le cas d'une substance très fortement magnétique, l'intensité d'aimantation dépend de la forme du corps placé dans le champ magnétique. La disposition la plus avantageuse est celle d'un cylindre très allongé dont l'axe est dirigé suivant le champ. Lorsque l'on donne les valeurs de l'intensité d'aimantation en fonction de l'intensité de champ magnétique, on sous-entend que l'on rapporte les résultats au cas d'un cylindre infiniment allongé dans le sens du champ.

Je me suis servi, aux températures où le fer est fortement magnétique, de fils de diamètre très petit, dont la

longueur (1^{cm} environ) était dirigée suivant le champ (suivant Oy, *fig.* 1, le milieu du fil est en O). Le fil était situé dans un tube de verre ou de platine qui le protégeait contre l'oxydation. Le tube, avec le fer, était soutenu par l'équipage mobile de la balance de torsion, comme l'était l'ampoule dans les expériences décrites précédemment. On ne se sert ainsi que d'une quantité très petite de matière; mais il n'y a pas à cela d'inconvénient, les effets magnétiques étant très puissants. L'appareil n'avait pas été disposé en vue de l'étude d'un corps fortement magnétique et les résultats des expériences doivent être modifiés par certains termes de corrections.

Couple perturbateur. — Si la direction de l'aimantation n'est pas parallèle à celle du champ et forme avec celle-ci un certain angle θ, le corps sera soumis à une force f et à un couple; ce couple contribuera à faire tourner l'équipage mobile et pourra, dans certain cas, n'être pas négligeable devant celui qui résulte de l'action de la force f agissant au bout du bras de levier l de la balance de torsion. Avec les corps faiblement magnétiques, l'aimantation est toujours parallèle au champ; avec le fil de fer, l'aimantation tend à s'orienter dans la direction du fil.

Soient m la masse du fil de fer, I_1 l'intensité d'aimantation rapportée à l'unité de masse, H l'intensité du champ. On a toujours, en ne tenant pas compte des quantités petites du second ordre, qui sont négligeables :

$$(1) \qquad f = m I_1 \frac{dH}{dx},$$

et le couple perturbateur sera $(m I_1 H \theta)$.

Désignons par β l'angle de déviation de la balance de torsion et par c le couple de torsion par unité d'angle du fil de cette balance, on aura

$$(2) \qquad c\beta = fl - m I_1 H \theta,$$

d'où

$$I_1 = \frac{c\beta}{m \frac{dH}{dx} l \left(1 - \frac{H\theta}{\frac{dH}{dx} l}\right)}.$$

Désignons par I l'intensité d'aimantation apparente sans correction, on aura

$$I_1 = \frac{I}{\left(1 - \frac{H\theta}{\frac{dH}{dx}l}\right)}.$$

On avait avec notre appareil (*voir* p. 307)

$$\frac{H}{\frac{dH}{dx}} = \text{const.} = 0,188 \qquad \text{et} \qquad l = 5^{cm},42,$$

d'où

$$(3) \qquad I_1 = \frac{I}{1 - 0,981\theta}.$$

Désignons par n le nombre de divisions du micromètre, qui correspond à l'angle θ. On avait avec notre appareil

$$\theta = 0,000105n,$$

et l'équation (3) peut encore s'écrire approximativement

$$(4) \qquad I_1 = I(1 + 0,000104n).$$

L'angle θ peut provenir des déviations qui se produisent pendant les mesures : il peut alors être calculé et l'on évalue la correction indiquée par l'équation (4). Mais une partie de θ peut provenir d'un défaut de réglage, si le fil de fer n'est pas dirigé exactement suivant le champ pour la position moyenne de l'équipage.

Il en résulte une correction inconnue, qui le plus souvent n'apporte comme erreur que l'omission d'un facteur constant pour toutes les mesures.

On règle la direction du fil de fer le mieux possible en se servant de repères marqués sur la planchette qui a été utilisée pour le réglage des ampoules; mais ce réglage n'est pas très précis.

Correction due au changement de position du corps dans le champ. — Avec un corps dont le coefficient d'aimantation est constant ou à peu près constant quel que soit le champ, nous avons vu que la force agissante est constante, quelle que soit la position du corps dans les limites de déplacement correspondant à la division du micromètre. Cela résulte de ce que la position

moyenne choisie pour le corps est telle que le produit $H\frac{dH}{dx}$ est maximum. Ceci n'a plus lieu pour le fer, puisque K varie avec H.

Soient (H_1), $\left(\frac{dH}{dx}\right)_1$ les éléments du champ correspondant à la position moyenne 1 et donnés par les expériences préliminaires. Soient (H_2), $\left(\frac{dH}{dx}\right)_2$ les mêmes éléments pour la position 2 occupée par le corps après un petit déplacement x. On a

$$(5) \qquad H_2 = H_1 + x\left(\frac{dH}{dx}\right)_1$$

et

$$(5)' \qquad \left(\frac{dH}{dx}\right)_2 = \left(\frac{dH}{dx}\right)_1 + x\left(\frac{d^2H}{dx^2}\right)_1.$$

Soient β l'angle de déviation, I_2 l'intensité d'aimantation du corps dans sa position 2 et I_1 l'intensité d'aimantation *apparente* calculée avec les Tableaux numériques comme si le corps était en 1; on a

$$I_1 = \frac{c\beta}{lm\left(\frac{dH}{dx}\right)_1} \qquad \text{et} \qquad I_2 = \frac{c\beta}{lm\left(\frac{dH}{dx}\right)_2},$$

d'où, en tenant compte de (5)',

$$(6) \qquad I_2 = I_1\frac{\left(\frac{dH}{dx}\right)_1}{\left(\frac{dH}{dx}\right)_2} = \frac{I_1}{1 + \frac{\left(\frac{d^2H}{dx^2}\right)_1}{\left(\frac{dH}{dx}\right)_1}x}.$$

Mais on sait que $\left(\frac{dH}{dx}\right)$ H est maximum pour la position 1; on en déduit

$$(7) \qquad \left(\frac{dH}{dx}\right)_1^2 + H_1\left(\frac{d^2H}{dx^2}\right)_1 = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{\left(\frac{dH}{dx}\right)_1}{H_1} = -\frac{\left(\frac{d^2H}{dx^2}\right)_1}{\left(\frac{dH}{dx}\right)_1}$$

et (6) peut s'écrire

$$(8) \qquad I_2 = I_1\frac{1}{1 - \left(\frac{dH}{dx}\right)_1\frac{x}{H_1}}.$$

Les formules (5) et (6) permettent d'effectuer les corrections pour I et H. Avec notre appareil, on a

$$\frac{1}{H_1}\frac{dH_1}{dx} = 0,188 \qquad \text{et} \qquad x = 0,000\,570\,n,$$

n étant le nombre des divisions du micromètre correspondant au déplacement x dans le champ. (5) et (8) deviennent

$$(10) \qquad H_2 = H_1\,[1 + 0,000\,107\,n]$$

et

$$(11) \qquad I_2 = I_1\,[1 + 0,000\,107\,n].$$

On a dans tous les cas la relation

$$\frac{I_2}{H_2} = \frac{I_1}{H_1}.$$

Calcul des corrections. — Supposons que le rapport de la longueur au diamètre soit très grand pour les petits fils cylindriques de fer employés; supposons de plus que l'intensité d'aimantation soit toujours parallèle au champ magnétisant dans l'intérieur de fer (cela revient à négliger la composante du magnétisme rémanent dans la direction normale à l'axe du fil cylindrique); désignons comme précédemment par θ l'angle du champ et de la direction de l'aimantation et par ω l'angle du champ et de l'axe du fil, on trouve facilement

$$\frac{\omega}{\theta} = 1 + \frac{H}{2\pi I D},$$

D étant la densité de la substance.

Une discussion simple conduit aux conclusions suivantes, en supposant $D = 7,8$:

1° On peut *toujours* faire pour H et I les corrections indiquées par les équations (10) et (11), Ces corrections sont exactes, mais cependant inutiles lorsque le coefficient d'aimantation est constant quel que soit H, parce que les valeurs corrigées donnent le même nombre pour K que les valeurs primitives.

2° Si $K < 0,0023$, il n'y a pas d'autres corrections à faire.

3° Si $K > 0,2$ (on a alors sensiblement $\theta = \omega$, l'aimantation est dirigée suivant la longueur du fil), il faut faire en outre la correction indiquée par l'équation (4). [Les corrections des équa-

tions (4) et (11) sont de même signe]. Il peut y avoir une autre correction *inconnue* provenant d'un défaut de réglage de la direction du fil. Cette correction, que l'on néglige nécessairement, se traduit par l'omission d'un *facteur constant* quels que soient K et n, pourvu que l'on ait toujours $K > 0,2$.

4° Si $0,0023 < K < 0,2$, on appliquera toujours les corrections de (10) et (11); mais la correction de (4) s'appliquera sous une forme atténuée; on a, au lieu de (4), la relation (13)

$$(13) \qquad I_1 = I\left(1 + \frac{0,000104\,n}{1 + \frac{H}{2\pi ID}}\right).$$

Mais il peut y avoir une autre correction *inconnue* provenant d'un défaut de réglage du fil; cette correction, que l'on néglige nécessairement, se traduit par l'omission d'un *facteur variable* en même temps que K. C'est donc dans ce dernier cas que la correction présente le plus d'incertitude si la position du fil de fer est mal réglée.

n désigne dans ce qui précède et dans le Tableau qui suit, la différence du nombre lu au micromètre au moment où l'on fait la mesure, et du nombre lu quand l'équipage occupe sa position moyenne. n a rarement dépassé 120 divisions.

On a cherché à déterminer expérimentalement le facteur de correction pour I. Pour cela on a opéré avec un fil de fer et des champs assez forts pour que de petites différences d'évaluation pour H ne modifient pas I, et l'on a déterminé pour chaque état du champ les valeurs des déviations, lorsqu'on déplace le point de départ sur l'échelle du micromètre.

Voici quelques nombres du Tableau de corrections pour I :

φ est le facteur de correction total calculé d'après les formules (4) et (11). Dans le cas 3° où la correction est complète, φ' est le même facteur de correction déterminé expérimentalement.

n.	φ.	φ'.
40	1,008	1,012
80	1,017	1,024
120	1,025	1,036
140	1,030	1,042

On voit que le facteur déterminé par expérience est plus grand que celui donné par le calcul. Comme ces expériences sont un

peu incertaines, on a pris la moyenne des valeurs de φ et φ' pour faire les corrections [1].

Champ démagnétisant dû a l'aimantation. — On peut amincir les extrémités du fil en le frottant avec du papier de verre et essayer de lui donner grossièrement la forme d'un ellipsoïde. Soient H le champ extérieur et H' le champ magnétisant efficace $H' = H - \lambda I D$; I étant l'intensité spécifique d'aimantation, D la densité du fer, λ un facteur qui, si le fil est d'une grande longueur a, par rapport à son diamètre b, peut être calculé par la formule [2]

$$\lambda = 4\pi \left(\frac{b}{a}\right)^2 \left(\log e \frac{2b}{a} - 1\right).$$

Je ne me suis rendu compte qu'après avoir fait les expériences qu'il était nécessaire, pour pouvoir appliquer cette formule, que la forme de l'ellipsoïde fût parfaitement réalisée. J'ai dû en conséquence rejeter des séries d'expériences pour lesquelles la correction était importante. Dans les cas où la correction était très petite, je l'ai faite en me servant de cette formule. Dans le cas où la forme du fil se rapproche beaucoup de celle du cylindre, le facteur λ calculé ainsi comme pour un ellipsoïde, m'a semblé beaucoup trop fort, lorsque l'on suppose que le rapport du grand axe au petit axe est égal au rapport de la longueur au diamètre du cylindre.

Expériences avec un fil de fer doux de $0^{cm},002$ de diamètre [3] (échantillon A). — Le fil a été assez mal

---

(1) Peut-être eût-il mieux valu prendre simplement pour les corrections les données de l'expérience. (Les calculs qui précèdent auraient toutefois été nécessaires pour se rendre compte de la fraction de la correction totale à appliquer dans les divers cas.) Si la correction avait été un peu plus forte, les courbes $I = f(H)$ (*fig.* 1) continueraient à s'élever un tant soit peu pour les champs forts aux basses températures, au lieu d'être absolument horizontales.

(2) Ewing, *Magnetic induction in iron;* Londres, 1892.

(3) M. Gaiffe a bien voulu tréfiler spécialement pour moi ce fil dans les filières en diamant dont il se sert pour les fils en platine.

recuit. On l'a chauffé alors qu'il était tendu légèrement dans un tube capillaire en verre où l'on avait fait le vide. Le morceau qui a servi dans ces expériences a $1^{cm},37$ de long et $0^{cm},00210$ de diamètre. Le diamètre a été mesuré à l'aide d'un microscope muni d'un micromètre oculaire qui avait été comparé préalablement à un micromètre étalon placé dans l'objectif. Le rapport de la longueur au diamètre était égal à 65,3, il n'y avait pas de correction à faire provenant du champ démagnétisant dû à l'aimantation.

La masse $37,05 \times 10^{-6}$ grammes est déduite du volume et de la densité supposée égale à 7,8. Le fil est monté dans un tube capillaire de verre dur complètement fermé.

On a fait avec cet échantillon des mesures à la température ambiante (à 26°), puis à 222°, à 418°, à 563°, et ensuite de nouveau à 26°. Après chauffe, on a obtenu une valeur plus faible à froid; je ne sais s'il faut attribuer cela à un défaut de recuit. Les expériences sur cet échantillon ne présentent pas un bien grand intérêt, parce qu'il n'a pas été possible de chauffer au delà de 563°. On ne sait, en effet, comment abriter une masse aussi petite sans danger d'altération aux températures élevées.

Les courbes obtenues avec cet échantillon A présentent cette particularité intéressante que l'intensité d'aimantation croît plus brusquement pour les champs faibles qu'avec l'échantillon B étudié plus loin ([1]) (Tableau V).

On a d'abord inscrit, pour chaque série, le résultat des expériences faites pendant la période croissante du champ; puis, au-dessous du trait horizontal, les résultats relatifs à la période décroissante du champ.

([1]) Un autre échantillon du même fil, étudié dans les mêmes limites de température, a donné des résultats tout à fait analogues, que nous croyons inutile de reproduire ici.

TABLEAU V.

25°.	
H.	I.
99 (?)	195
313	207
562	214
781	214,4
961	215,3
1376	217,8
993	216,3
816	216,7
594	214,6
354	211
195	205

221°.	
H.	I.
71 (?)	183
1564	196
565	206,7
796	208
1360	208,5
841	210
607	208
199 (?)	204

418°.	
H.	I.
86 (?)	182
158	188
319	189
560	190
1339	191
602 (?)	192
360	190

563°.	
H.	I.
71 (?)	147
127	154
314	160
782	161,4
960	160,7
1315	160
996	160,8
827	161,6
356	160
195	159
111 (?)	157

Après chauffe. 25°.	
H.	I.
99	186
313	202
787	209
1349	212
828	210
357	204
139	198

EXPÉRIENCES FAITES AVEC UN FIL DE FER DOUX DE $0^{cm},014$ DE DIAMÈTRE (ÉCHANTILLON B). — C'est avec cet échantillon que nous avons obtenu les résultats les plus complets pour les températures inférieures à celles de transformation magnétique. Le fil a $0^{cm},87$ de longueur et une masse de $0^{gr},0010$. On s'est servi de fil de fer doux du commerce; sa teneur en carbone est très faible (0,44

pour 100). Il ne renferme pas de carbone à l'état graphitoïde; il ne contient pas non plus de soufre, de phosphore et d'arsenic.

Le fil a d'abord été chauffé pendant une journée à une température élevée (1200° environ). Il était chauffé dans un creuset en porcelaine émaillée, au milieu d'une masse de fer porphyrisé qui le préservait de l'oxydation. Le fil fut ensuite placé dans l'intérieur d'un tube de platine dont les extrémités furent fermées par soudure autogène. C'est ce tube contenant le fil qui a servi dans les mesures. A la fin des expériences, le fil de fer a été retrouvé en bon état, peut-être légèrement platiné à la surface.

Le rapport de la longueur au diamètre est égal à 62 et le champ démagnétisant dû à l'aimantation est encore généralement assez petit ([1]). On peut, sans grande erreur, déterminer la courbe $I = f(H)$ pour la température ambiante, et cependant la masse est encore assez notable pour que l'on puisse (en prenant les fils de torsion de plus en plus fins) étudier les propriétés magnétiques jusqu'à 780°.

Ci-joint le Tableau des résultats (Tableau VI et *fig.* 9), toutes corrections faites.

Les séries sont numérotées dans l'ordre successif des expériences. Dans chaque série, les nombres après le trait horizontal se rapportent à la période décroissante du champ. On est revenu fréquemment à la température ambiante et les résultats obtenus ne se sont pas modifiés sensiblement pendant le cours des expériences. On a fait aussi deux séries concordantes à 688°. Après la série (2), on a élevé la température jusqu'à 770°; on voit que la

([1]) La correction est importante cependant aux températures peu élevées pour les champs faibles; la valeur de ceux-ci présente donc une certaine incertitude, puisque la correction est mal connue. Pour un champ de 100 unités, la correction est de 16 unités.

série (3), faite ensuite à 22°, est en accord avec les autres séries faites à la température ambiante.

On a représenté (*fig.* 1), entre les courbes relatives à 748° et à 752°, 2, une courbe obtenue avec un fil de torsion plus fin qui permet de préciser un peu mieux la forme de la courbe pour les champs faibles dans le voisinage de la température de transformation. Seulement, nous n'avons pas indiqué de température, parce que l'appareil, ayant été démonté et remonté entre cette expérience et les premières, la température indiquée par le couple n'est plus comparable à ce qu'elle était avant cette température critique. Il suffit, en effet, d'une variation de quelques degrés pour produire un changement énorme dans les propriétés magnétiques.

A partir de 760°, le coefficient d'aimantation ne varie plus; I fonction de H est une droite. On a pu continuer les mesures jusqu'à 780°, mais les déterminations deviennent incertaines, parce que la correction due au tube de platine qui renferme le fil devient aussi grande que la quantité à mesurer. On a, toutefois, trouvé les valeurs suivantes pour le coefficient d'aimantation spécifique K aux températures θ [1].

θ.	$K\,10^6$.
756°,4	7400 (?)
760,5	4500
764,4	3400
767,9	2700
780,4	1450

[1] Un autre échantillon du même fil B a été étudié seulement jusqu'à 450°. Nous ne donnerons pas les résultats, qui sont en accord avec ceux fournis par le premier échantillon.

TABLEAU VI.

(1) 22°.

H.	I.
307	204
804	216
996	217

(2) 688°.

H.	I.
312	124
795	126
978	127
1346	127

(3) 22°.

H.	I.
12(?)	97
28(?)	137
55	157
136	183
297	202
777	216
973	216
1348	216
812	217
337	205

(4) 275°.

H.	I.
12(?)	109
28(?)	140
56	154
83	164
136	181
297	200
770	207
965	207
1330	207
804	208
336	204

(5) 447°.

H.	I.
11(?)	116
27(?)	141
55	157
82	169
135	179
298	187
772	188
964	190
1340	190
803	190
337	188

(6) 601°.

H.	I.
11(?)	115
26(?)	145
56	149
83	154
137	157
296	163
771	164
955	164
1318	164
806	165
337	164

(7) 21°.

H.	I.
294	202
764	216
961	216

(8) 688°.

H.	I.
13(?)	94
29(?)	110
58	116
87	119
140	121
311	125
773	127
954	128
1305	127
805	128
343	126

(9) 720°.

H.	I.
14(?)	83
32(?)	87
63	89
90	93
145	94
302	98,2
764	100,0
950	100,3
1310	100,7
794	100,8
343	98,7

TABLEAU VI (suite).

(10) 740°,4.

H.	I.
18	43(?)
36	52(?)
66	54
94	53
150	57,4
305	58,3
763	61,0
952	62,2
1289	63,0
1284	65,0
799	61,1
345	59,5

(11) 744°,6.

H.	I.
38	28(?)
311	39,8
765	45,5
1296	50,2
347	40,0

(12) 748°,2.

H.	I.
310	20,0
765	29,3
1282	370
348	20,3

(13) 752°,2.

H.	I.
308	5,3(?)
761	12,5
1279	17,9
346	5,8

(14) 756°,4.

H.	I.
310	2,6(?)
752	5,85
1262	9,45

(15) 760°,5.

H.	I.
310	17,2(?)
755	3,50
1256	5,89

(16) 21°.

H.	I.
295	201
758	215
953	215

EXPÉRIENCES FAITES AVEC UN FIL DE FER DOUX DE $0^{cm},035$ DE DIAMÈTRE (ÉCHANTILLON C). — Avec cet échantillon, de même provenance que l'échantillon B, mais de masse un peu plus forte ($0^{gr},0067$), on a cherché à préciser autant que possible la forme de la courbe $I = f(H)$ dans le voisinage de la température de transformation. Vers cette température, les expériences sont difficiles et se font dans des conditions particulièrement défavorables, parce que l'intensité d'aimantation varie avec la température avec une extrême rapidité. A 737°, par exemple, la température doit être maintenue constante à $\frac{1}{10}$ de degré près, pendant toute une série d'expériences pour que les résultats puissent être utilisés. Un observateur, en agissant à l'aide d'un rhéostat sur le courant qui

chauffe le four s'occupe exclusivement de maintenir parfaitement constante la température, pendant qu'un second observateur fait les mesures magnétiques.

Les résultats de ces expériences sont consignés Tableau VII et *fig.* 10.

On peut admettre qu'au-dessus de 744°, on a à peu près une droite pour la courbe $I = f(H)$. Les coefficients d'aimantation sont alors :

θ.	K 10⁶.
744°,2	9700
749,9	3810
775,4	1092
820,0	366

Les degrés et dixièmes de degré indiqués ont seulement de l'intérêt pour définir les différences de température dans des expériences successives faites avec un même échantillon et sans déranger la position relavive du couple et du corps. Mais les températures indiquées ne sont comparables entre elles qu'à 15° près, pour des expériences faites avec des échantillons différents tels que B et C par exemple.

TABLEAU VII.

737°,3.		740°,5.		744°,2.	
H.	I.	H.	I.	H.	I.
5,2 (?)	21,4	42	2,04	103	1,13
11,5 (?)	22,9	152	3,40	159	1,82
31	24,0	158	4,60	322	3,21
61	26,6	321	7,10	569	4,76
90	24,1				
		113	3,60	84	0,98
73	23,4	54	2,18	55	0,72
44	24,9				

TABLEAU VII (suite).

749°,9.		775°,4.		820°.	
H.	I.	H.	I.	H.	I.
101	0,407	101	0,12	766	0,28
160	0,654	324	0,36	1150	0,42
323	1,27	571	0,626	1333	0,50
570	2,18	573	0,882		
789	2,88	1327	1,422		
362	1,50	363	0,411		
143	0,67	143	0,168		
114	0,53				

EXPÉRIENCES FAITES AU-DESSUS DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSFORMATION (ÉCHANTILLONS D, E, F, G). — Aux températures supérieures à 770°, le champ démagnétisant dû à l'aimantation est insensible quelle que soit la forme du corps. On peut alors prendre des masses de fer beaucoup plus considérables, ce qui est du reste nécessaire parce que l'aimantation devient de plus en plus petite. D'autre part, à partir de 760°, et jusqu'à 1375°, on obtient des droites pour la courbe $I = f(H)$. Il nous suffit donc de donner les valeurs de K pour chaque température.

Aux températures supérieures à 1100°, il devient difficile de mener les expériences à bonne fin. A ces températures élevées, l'émail du four est fondu, la porcelaine est ramollie et la tige de l'ampoule a tendance à fléchir; le moindre contact accidentel entre l'ampoule et les parois du four amène une adhérence et il faut démonter tout l'appareil; enfin, les forces que l'on évalue sont de l'ordre de grandeur des $\frac{1}{10}$ de milligramme.

Les échantillons (D, E, F, G) sont de même provenance. Ils ont été taillés dans une tige de fer doux du commerce très pur contenant 0,04 pour 100 de carbone et

qui ne paraissait pas renfermer en quantité sensible d'autres corps étrangers.

Les échantillons D, E, G ont été chauffés dans un creuset vers 1200° avant d'être montés dans l'appareil (comme pour le fer de l'échantillon B).

L'échantillon D avait encore une forme allongée dans le sens du champ (longueur $0^{cm},55$, diamètre $0^{cm},10$ environ, masse $0^{gr},0324$). Il était monté dans un tube de platine et protégé autant que possible contre la cémentation par une faible couche de magnésie calcinée. On a pu opérer entre 760° et 924°. Les résultats sont consignés Tableau VIII.

L'échantillon E avait une masse déjà beaucoup plus forte ($0^{gr},44$). Il avait la forme d'un petit cylindre de $1^{cm},2$ de long sur $0^{m},27$ de diamètre. Il était enfermé dans un tube de platine dont il touchait les parois.

Enfin, avant de procéder aux expériences, on a chauffé plusieurs heures le fer dans sa gaine de platine vers 1000° ou 1100°. Cette manière de procéder est défectueuse; examinant le fer après les mesures, on l'a trouvé blanc et brillant à la surface et imprégné de platine intérieurement par cémentation.

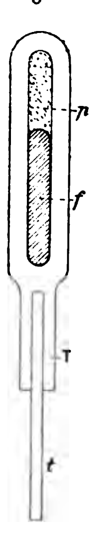
Le tube de platine était aussi imprégné de fer et devenu assez fortement magnétique (le platine avait gagné $0^{gr},028$ perdus par le fer). Les résultats sont consignés Tableau IX et *fig.* 13, courbe 4, points o. Les résultats sont intéressants au point de vue des modifications dans les propriétés du fer apportées par l'introduction du platine.

L'échantillon F (masse $0^{gr},351$) était monté dans un tube de platine, mais séparé du métal par une faible couche de magnésie calcinée. On a pu opérer entre 753° et 1365°; après l'opération, le fer n'avait rien perdu de son poids. Les résultats sont consignés Tableau X et *fig.* 13, courbe 3, points ..

L'échantillon G avait une masse beaucoup plus forte

(2gr,03), il était monté dans une ampoule de porcelaine émaillée (*fig.* 8) fermée au chalumeau oxhydrique.

Fig. 8.



f, fer placé dans l'ampoule. — *p*, poussière de porcelaine. — T, tube de porcelaine soudé à l'ampoule. — *t*, tige de porcelaine qui soutient l'ampoule dans le four.

Après l'opération, le fer avait perdu 0gr,044, soit environ 2 pour 100 de son poids qui, réagissant sur la porcelaine, s'était transformé en silicate. Les résultats sont relatifs à des températures comprises entre 1015° et 1355°. Ils sont consignés Tableau XI et *fig.* 14, points 6 marqués X.

TABLEAU VIII.

Échantillon D.

θ.	K 10⁶.	θ.	K 10⁶.
763°..........	4270	855°..........	292
797..........	950	794..........	1023
843..........	358	768..........	3310
924..........	32,5	760..........	6940?
758..........	7330?		

Tableau IX.

Échantillon E.

θ.	$K\,10^6$.	θ.	$K\,10^6$.
853°	68,1	1234°	26,8
817	197	1287	27,0
784	1810	1292	29,9
773	6090?	—	—
772	10080?	889	30,4
—	—	992	29,4
823	189	1082	27,9
845	93,7	1147	27,0
883	32,6	1225	26,5
1015	29,1	1084	27,6
1160	27,0	887	30,0

Tableau X.

Échantillon F.

θ.	$K\,10^6$.	θ.	$K\,18^6$.
753°	4340?	1162°	25,3
777	1320	—	—
797	728	933	27,4
816	491	942	27,4
845	295	1175	25,7
900	50,1	1222	24,9
933	28,6	1245	24,6
	—	1295	35,8
797	705	1300	38,5
844	278	1353	32,8
865	197	1365	32,2
899	47,6	—	—
933	28,8	1360	32,2
985	28,4	1336	34,2
1039	27,7	1315	34,8
1097	27,0	1308	35,0
1137	26,9	1297	34,2
—	—	1271	21,8
1151	26,2	1254	23,0
1159	25,6	933	25,6

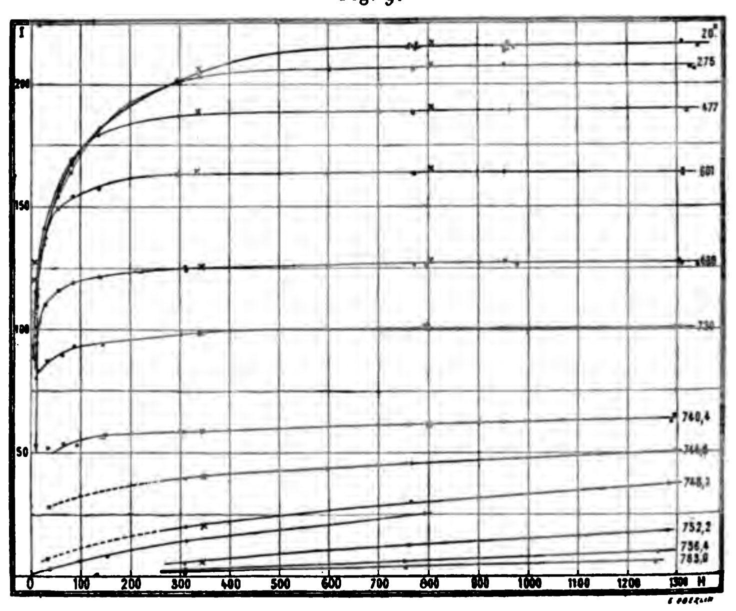
TABLEAU XI.

Échantillon G.

θ.	K 10⁶.	θ.	K 10⁶.
1015°..........	28,2	1225°..........	26,6
1179..........	25,4	1234..........	27,6
1182..........	25,2	1253..........	31,0
1175..........	25,6	1265..........	33,0
1191..........	25,5	1287..........	36,1
1199..........	25,7	1310..........	36,6
1205..........	25,7	1319..........	36,0
1215..........	26,1	1329..........	34,6

EXPOSÉ DES RÉSULTATS OBTENUS AVEC LE FER DOUX AUX TEMPÉRATURES INFÉRIEURES A 770°. — Les courbes (*fig.* 9) et le Tableau VI, relatifs à l'échantillon B, nous

Fig. 9.



ont permis de dresser le Tableau XII que nous considérons comme donnant le résultat le plus probable de nos mesures au-dessous de la température de 770°.

TABLEAU XII.

Températ.	Champs magnétisants.										
°	1300.	1000.	750.	300.	150.	100.	75.	50.	25.	15.	10.
20,0...	216,3	216,2	215,7	201,3	183,7	171,8	164,3	153,7	136,0	123(?)	»
275,0...	207,5	207,5	207,1	200,3	184,3	171,1	162,0	151,8	138,0	126(?)	117(?)
477,0...	189,6	189,5	188,9	186,8	180,3	173,0	166,2	155,0	140,5	129(?)	117(?)
601,0...	164,0	164,0	164,0	162,9	158,8	154,9	152,0	147,8	137,0	129	114(?)
688,0...	127,1	127,1	126,8	124,7	121,8	119,9	117,9	114,7	108,6	100	89(?)
720,0...	100,7	100,4	100,1	97,8	94,4	92,9	91,0	88,4	84,5	82	»
740,4...	64,0	62,3	61,3	58,5	57,1	55,2	53,0	50,5	46,0(?)	»	»
744,6...	50,1	47,6	45,4	39,2	34,6(?)	32,5(?)	31,0(?)	29,5(?)	27,0(?)	»	»
748,2...	37,3	31,1	29,2	19,4	14,0(?)	11,5(?)	10,0(?)	8,7(?)	6,5(?)	»	»
752,2...	18,2	15,0	12,2	5,3	3,5(?)	»	»	»	»	»	»
756,4...	9,62	7,4	5,55	2,22	1,11	0,74	»	»	»	»	»
760,5...	5,85	4,5	3,38	1,35	0,67	0,45	»	»	»	»	»
764,4...	4,42	3,4	2,55	1,02	0,51	0,34	»	»	»	»	»
767,9...	3,51	2,7	2,03	0,81	0,40	0,27	»	»	»	»	»
780,4...	1,88	1,45	1,09	0,43	0,20	0,145	»	»	»	»	»

Les expériences donnent les valeurs de l'intensité d'aimantation lorsque le champ magnétisant varie alternativement d'une matière continue de —1350 à +1350. Les effets de l'hystérésis se font très peu sentir lorsque l'on opère avec des champs aussi intenses.

Pour ne pas compliquer la figure, on a représenté seulement les branches correspondant à la période croissante de H. Les branches ascendantes sont probablement presque identiques avec ce qu'auraient donné les courbes de première aimantation dans les limites de champs utilisés. La branche correspondant à la période décroisssante se confond presque, du reste, avec la branche de la période croissante; il n'y a de différence sensible que pour les champs inférieurs à 100 et lorsque la température est peu élevée.

L'observation des courbes suggère quelques remarques :

Lorsque le champ croît de 0 à 1300, les courbes relatives à deux températures différentes s'écartent d'abord peu l'une de l'autre, sans toutefois se confondre, pendant toute une portion de leur tracé; puis ces courbes se séparent franchement. C'est ainsi que la courbe relative à 275° se sépare à peine de la courbe de 20° tant que le champ est inférieur à 300 unités. De même, la courbe de 477° s'écarte peu des courbes de 20° et de 275° tant que le champ est inférieur à 100 unités, etc. On peut imaginer une *courbe limite* qui serait celle vers laquelle tendent les autres courbes lorsque la température absolue tend vers zéro. La courbe d'une température quelconque s'écarterait peu de cette courbe limite sur une portion de son tracé d'autant plus longue que la température serait plus basse. On peut admettre que la courbe à 20° donne, à peu de chose près, pour les champs inférieurs à 450 unités, la première partie du tracé de cette courbe limite.

Pour faciliter les explications, nous distinguerons, dans

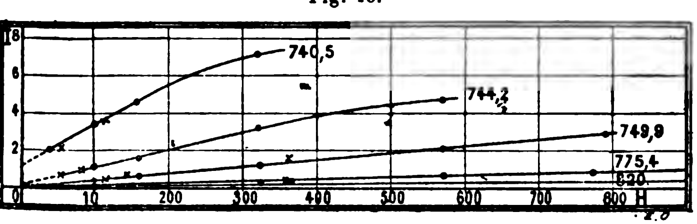
une des courbes, trois parties : une portion initiale dont nous venons de parler, une dernière portion pour laquelle l'intensité d'aimantation est presque constante, quel que soit le champ ([1]); enfin une portion qui sert à raccorder les deux autres. Pour la courbe de 601°, par exemple, la portion initiale est relative aux champs inférieurs à 40 unités, la portion intermédiaire suit jusqu'à un champ voisin de 400 unités ; de 400 à 1300, l'intensité d'aimantation est presque constante. A 740°, et pour des températures supérieures à celle-là, la dernière portion a disparu.

A partir de 756° et jusqu'à 1375°, les courbes ne sont plus que des droites passant par l'origine. Cela signifie que, pour les températures supérieures à 756°, le fer a un coefficient d'aimantation constant (pour des champs magnétisants compris entre 25 et 1300 unités).

Le fer passe donc progressivement de l'état de corps ferro-magnétique à l'état de corps faiblement magnétique à coefficient d'aimantation constant.

La *fig.* 10 et le Tableau VII se rapportent à des expé-

Fig. 10.



riences faites avec l'échantillon C, dans le but de préciser, autant que possible, la forme de la courbe $I = f(H)$ aux températures voisines de son changement d'allure.

A 737°,3 (expériences non représentées sur la figure),

([1]) *Voir* la note, p. 385.

I augmente progressivement de 22 à 24 pour des champs variant de 7 à 90 unités. Les courbes doivent passer par l'origine et y avoir un point d'inflexion ; on voit alors nettement, d'après les expériences faites à 737°,3 et à 740°5 et 744°, que l'on doit avoir une augmentation très rapide de I pour les champs faibles, suivie d'un changement de direction absolument brusque. La quantité $\left(-\frac{d^2 I}{dH^2}\right)$ doit passer nécessairement par un maximum pour un champ plus faible que ceux qui ont été utilisés dans les mesures. A 775°,4 et à 820°, le coefficient d'aimantation est constant.

On peut chercher à se faire une idée du mécanisme de la transformation des courbes quand la température s'élève. Nous proposons l'interprétation suivante : Nous avons distingué trois portions dans les courbes relatives à l'état ferro-magnétique. Dans la première portion on a, pour les champs faibles, un coefficient d'aimantation énorme (en faisant abstraction des phénomènes d'hystérésis). Ce coefficient est du même ordre de grandeur, quelle que soit la température, et semble plutôt augmenter quand la température s'élève. La longueur de cette première portion est de plus en plus courte lorsque la température est de plus en plus élevée, si bien que, vers 750°, cette première portion disparaît. D'autre part, lorsque la température s'élève, la troisième portion à intensité d'aimantation constante des courbes ne se présente plus pour les limites des champs employés. Toute la courbe est alors constituée par une partie de la deuxième portion intermédiaire, et cette partie ne présente bientôt plus de courbure sensible dans les limites des champs employés. Ainsi, on est amené à la conception suivante : aux températures élevées, le fer commence par s'aimanter avec un coefficient initial énorme; mais il se fait, presque dès le début, un brusque changement dans la direction de la courbe

$I = f(H)$, le champ et l'intensité d'aimantation étant encore extrêmement faibles; la courbe se présente ensuite comme une droite beaucoup moins inclinée et qui semble passer par l'origine.

Les expériences de M. Hopkinson semblent particulièrement propres à éclaircir ce qui se passe pour les champs faibles dans le voisinage de la température de transformation, d'autant plus qu'il a étudié de très près la question. Mais les phénomènes d'hystérésis magnétiques viennent compliquer singulièrement les résultats. Si l'on essaye de faire abstraction de ces phénomènes d'hystérésis et de reconstituer ce que serait la courbe $I = f(H)$ s'ils n'existaient pas, on arrive de même, d'après ces expériences de M. Hopkinson, aux conclusions que nous venons de formuler.

M. Ewing [1] a montré qu'en plus de la courbe de première aimantation et de la courbe d'hystérésis, on pouvait constituer une troisième courbe que l'on pourrait, je pense, appeler *courbe d'aimantation stable*.

On obtient l'intensité d'aimantation correspondant à cette courbe en donnant des trépidations mécaniques à un fil de fer tout en le plaçant dans un champ magnétique (ou bien encore en lui donnant des trépidations électriques, d'après MM. Gerosa et Finzi, en le faisant parcourir par un courant alternatif). La courbe d'aimantation stable passe par l'origine; c'est, en quelque sorte, la courbe médiane entre les deux branches de la courbe d'hystérésis. Pour le fer doux, on obtient la même courbe à l'aide des champs magnétisants pendant que ceux-ci sont dans leur période croissante ou lorsqu'ils sont dans leur période décroissante. C'est de cette aimantation stable que je veux parler, lorsque je dis plus haut d'essayer de

---

[1] *Magnetic induction of iron*, t. CCCXX, p. 317.

reconstituer l'intensité d'aimantation en faisant abstraction des phénomènes d'hystérésis.

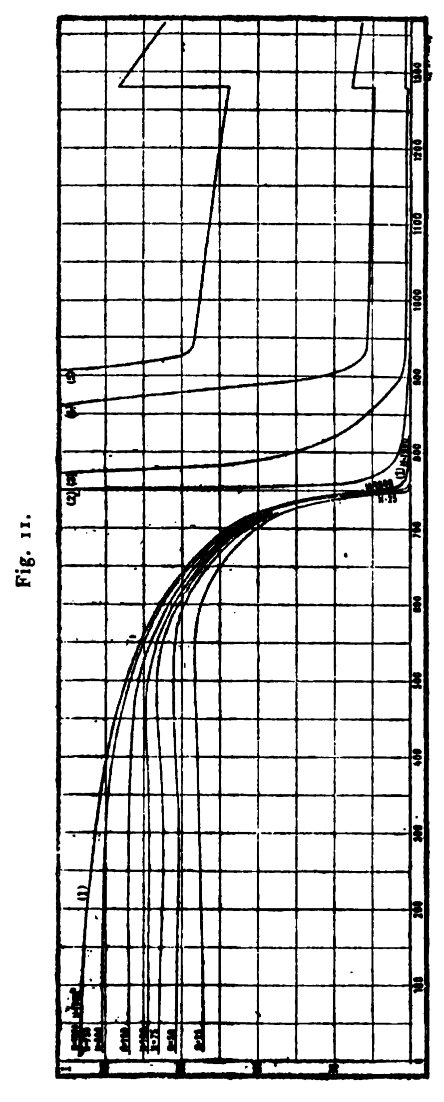


Fig. 11.

On a représenté (*fig.* 11, partie gauche), à un autre

point de vue, les résultats du Tableau XII, en portant les températures θ en abscisses et les intensités d'aimantation I en ordonnées pour des champs de 25, 50, 75, 100, 150, 300, 750, 1000 et 1300 unités. De 720° à 760°, les courbes sont tellement resserrées que l'on a seulement représenté alors celles relatives aux champs de 25, 300, 1000 et 1300 unités.

Pour des champs compris entre 300 et 1300 unités, l'intensité d'aimantation augmente constamment, quand la température s'abaisse de 760° à 20°.

Mais on voit déjà, sur la courbe relative à un champ de 300 unités, que l'intensité d'aimantation tend à devenir constante lorsque la température devient suffisamment basse. Le même fait se dégage de l'examen des courbes obtenues avec les champs moins intenses de 150, 100, 75, 50 unités. (Il semble y avoir des fluctuations dans les courbes avec tendance vers une valeur moyenne, mais ceci n'a pu être établi avec certitude.) Pour un champ de 25 unités et pour les champs plus faibles, l'intensité d'aimantation passe par un maximum à une température peu inférieure à celle de la température de transformation, puis décroît constamment en même temps que la température. Ce dernier effet était très important dans les recherches de M. Hopkinson, qui a utilisé des champs peu intenses. Il est dû, je pense, en grande partie, à une action indirecte provenant de ce que les phénomènes d'hystérésis magnétiques augmentent beaucoup quand la température s'abaisse.

Les courbes relatives aux champs de 1000 et 1300 unités se confondent entre 20° et 730°; puis, pour des températures plus élevées, la courbe pour le champ de 1000 unités tombe plus rapidement que l'autre à des valeurs extrêmement faibles.

La courbe pour H = 750 unités se confond avec la courbe pour H = 1300 sur une portion un peu moins

longue de son tracé; les courbes tendent à se détacher à 20° d'une part et à 720° de l'autre. La courbe pour H = 300 se rapproche de la courbe pour H = 1300 entre 477° et 720°, et s'en détache fortement aux températures supérieures à 720° ou inférieures à 477°. On est conduit à imaginer qu'il existe une *courbe limite* $I' = f(\theta)$ vers laquelle tendraient les courbes $I = f(\theta)$ dont nous venons de parler, si l'on utilisait des champs magnétisants d'une intensité considérable. Cette courbe limite serait probablement peu différente de la courbe relative à un champ de 1300 unités pour des températures comprises entre 20° et 730°. Pour des températures supérieures à 750°, si la courbe limite existait toujours, elle devrait se détacher fortement de la courbe pour H = 1300, et devrait nécessairement avoir un point d'inflexion entre 730° et 800. Pour une intensité de champ supérieure à 300°, une courbe quelconque $I = f(\theta)$ se rapprocherait beaucoup de la courbe limite $I' = f(\theta)$ sur une portion de son tracé d'autant plus long que le champ serait plus fort. Une courbe $I = f(\theta)$ se détacherait de la courbe limite : aux températures basses pour donner une branche presque horizontale; aux températures élevées pour donner une branche fortement inclinée.

L'examen des courbes montre qu'il n'y a pas une température déterminée pour laquelle le fer se transforme. D'une manière générale, l'intensité d'aimantation baisse d'abord lentement, puis de plus en plus vite quand la température s'élève, et la chute du magnétisme atteint son maximum de vitesse vers 740° ou 750°; les courbes ont alors un point d'inflexion. L'expression *température de transformation magnétique du fer*, qui est d'un usage très commode, a donc une signification un peu vague; il convient, je pense, de désigner ainsi la température moyenne des points d'inflexion des courbes.

Exposé des résultats obtenus aux températures

SUPÉRIEURES A 770°. — Les résultats obtenus avec les échantillons B, C, D, F, G sont en accord d'une manière générale et se complètent mutuellement. Cependant, pour amener les courbes $K = f(\theta)$ à coïncider autant que possible, il faut les déplacer par rapport à l'échelle des températures d'un certain nombre de degrés, ne dépassant pas du reste celui qui représente l'incertitude probable dans l'évaluation des températures. Nous avons ainsi déplacé la courbe de l'échantillon C de (+ 11°), celle de l'échantillon D de (— 3°), celle de l'échantillon F de (+ 5°) pour ramener ces courbes dans le prolongement de la courbe de l'échantillon C; puis nous avons construit une courbe moyenne qui nous a servi à dresser le Tableau XIV qui peut être considéré comme le résumé de nos mesures au-dessus de 760°. Ce n'est pas cependant la courbe $K = f(\theta)$ qui nous a servi entre 760° et 900° pour cet usage. K varie tellement vite avec la température dans cette région qu'il faut représenter LI en fonction de la température θ si l'on veut avoir une vue d'ensemble des phénomènes.

TABLEAU XIII.

θ.	$K\,10^6$.	θ.	$K\,10^6$.	θ.	$K\,10^6$.
756°	7500	820°	509	1100°	26,3
758	5800	840	348	1150	25,6
760	4680	860	238	1200	25,0
765	3270	880	138	1250	24,3
770	2420	900	61	1280	23,9
780	1480	920	33,9	1280	38,3
790	1023	940	28,4	1300	36,9
800	776	1000	27,6	1330	34,8
810	625	1050	27,0	1336	32,3

On a représenté (*fig.* 11) les courbes $I = f(\theta)$. Au-dessus de 760°, le coefficient d'aimantation est constant, I est proportionnel au champ; on n'a plus alors représenté,

pour les températures supérieures à celle-là, que la courbe $I = f(\theta)$ relative à un champ de 1000 unités. Cette courbe (1), à l'échelle indiquée, s'évanouit vers 770°. Poursuivre le phénomène, on a représenté la même fonction : courbes (2), (3), (4), (5) avec des échelles respectivement 10, 100, 1000, 5000 fois plus grandes pour I. Comme le champ relatif à ces courbes est égal à 1000, on peut encore dire que les courbes (1), (2), (3), (4), (5) donnent respectivement, à l'échelle indiquée, les valeurs de $K\,10^3$, $K\,10^4$, $K\,10^5$, $K\,10^6$, $5K\,10^6$ pour $H = 1000$ et même pour toutes les valeurs de H comprises entre 25 et 1300 unités, lorsque la température est supérieure à 760°.

Aux températures supérieures à 750° et jusqu'à 1280°, l'intensité d'aimantation continue à décroître avec une vitesse de plus en plus faible. Mais, de 750° à 950°, la variation relative de l'intensité d'aimantation $\left(\frac{1}{I}\frac{dI}{d\theta}\right)$ est toujours considérable. L'intensité d'aimantation diminue de la moitié de sa valeur d'abord pour quelques degrés, puis pour 20° ou 30° d'élévation de la température.

De 950° à 1280°, le coefficient d'aimantation est presque constant, il diminue un peu avec la température.

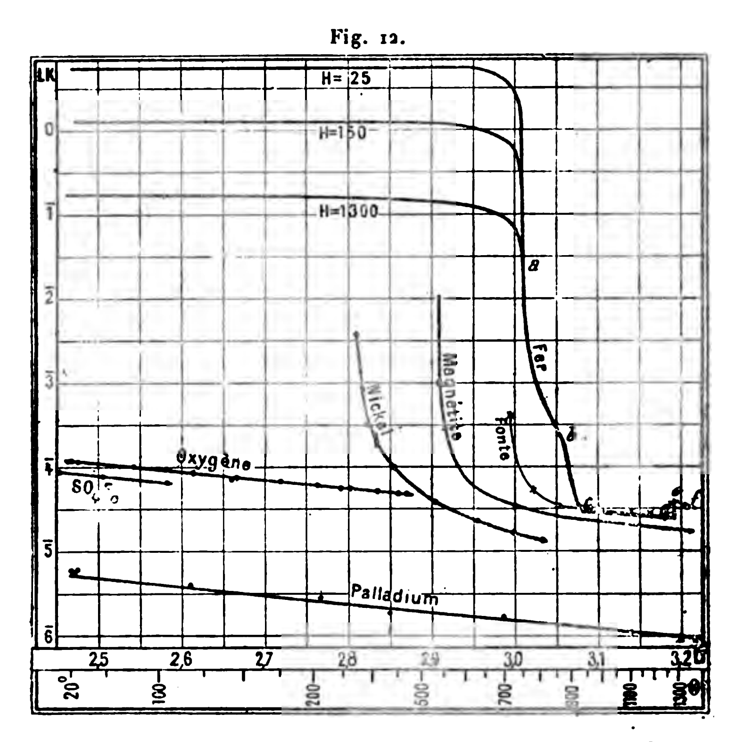
Vers 1280°, *le coefficient d'aimantation augmente brusquement de la moitié de sa valeur*, puis de nouveau, de 1280° à 1365°, il se remet à diminuer quand la température augmente.

Le fer doux présente une autre singularité dans le voisinage de la température de 860°. Cette singularité n'est guère apparente sur la *fig.* 11, mais elle devient manifeste si l'on construit la courbe de $\log I$ (ou de $\log K$) en fonction de la température θ. Le coefficient angulaire des tangentes à cette courbe donne les valeurs de $\frac{1}{I}\frac{dI}{d\theta}$, expression qui, changée de signe, est la vitesse relative de chute de l'intensité d'aimantation avec la température.

La courbe en logI a d'abord un premier point d'inflexion vers 750°, à une température voisine du point de transformation indiquant alors un maximum de vitesse relative de chute, puis la courbe a deux autres points d'inflexion, l'un à 840° et l'autre à 880°, qui indiquent respectivement pour ces températures un minimum et un maximum pour $\frac{1}{I}\frac{dI}{d\theta}$.

On a représenté (*fig.* 12) les valeurs des logarithmes

Fig. 12.



des coefficients d'aimantation (LK) en fonction des logarithmes de la température absolue (LT); cette représentation est très avantageuse : l'échelle logarithmique pour le coefficient d'aimantation permet d'avoir une représentation d'ensemble des propriétés magnétiques d'un corps

ferro-magnétique; cette échelle permet encore de réunir sur une même figure les courbes relatives aux divers corps magnétiques et de les comparer entre eux. L'échelle logarithmique des températures absolues est l'échelle de température la plus naturelle pour tous les phénomènes (¹).

Enfin, lorsque pour un corps comme l'oxygène, le palladium, les sels magnétiques, on a la relation $K = \frac{A}{T}$ (où K est une constante), la représentation est une droite de coefficient angulaire égal à (— 1).

Les phénomènes qui se passent vers 750° pour le fer (*fig.* 12, point *a*) sont normaux; ce sont des phénomènes qui se rencontrent chez tous les corps ferro-magnétiques aux températures voisines de celles de transformation magnétique.

On voit nettement (*fig.* 12) que l'allure de la courbe de *a* en *b* entre 760° et 860° ne se poursuit pas au delà. Entre 860° et 900° la chute est beaucoup plus brusque; de part et d'autre de 860° (point *b*) on a des points d'inflexion. Sur la courbe (*fig.* 11), au contraire, la perturbation est à peine visible et se traduit seulement par un léger aplatissement de la courbe vers 860°.

On peut maintenant chercher à se faire une idée de ce qui se produit dans le fer. L'explication suivante me paraît séduisante; je la donne toutefois sous toute réserve: on pourrait admettre que jusqu'à 860°, le fer se comporte normalement comme tout autre corps ferro-magnétique. Vers 860° (*fig.* 12) le fer commence à se transformer en une deuxième variété allotropique, la transformation est complète vers 920° (*e*) et le fer reste dans cet état jusqu'à

(¹) Avec cette échelle une température infiniment basse est $(-\infty)$ comme une température infiniment élevée est $(+\infty)$. Les rapports des nombres exprimant des températures absolues sont seuls déterminés sans convention spéciale. (Voir LIPPMANN, *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. III, p. 227.) Les différences des logarithmes sont de même déterminées.

1280° (d); le fer est alors analogue à un corps faiblement magnétique, au palladium, à l'oxygène. Enfin, à 1280°, le fer revient brusquement à son premier état et la ligne ef (1280° à 1366°) semble être le prolongement de la ligne ab. La ligne ab prolongée jusqu'en f constituerait bien une courbe analogue à celle que donne la magnétite ou le nickel (¹).

EXAMEN PLUS DÉTAILLÉ DES EXPÉRIENCES. — Il convient de se rendre compte du degré de certitude des faits qui viennent d'être décrits et de préciser certains détails qui peuvent donner des indications sur la nature des phénomènes. *La transformation magnétique vers 750° n'est pas brusque*, tout au moins pour les champs intenses. La diminution de l'intensité d'aimantation, quand la température s'élève, est seulement très rapide, d'autant plus rapide que le champ est plus faible; il y a tendance à transformation brusque lorsque les champs deviennent très faibles. Il n'est pas admissible, par exemple, que des inégalités de température dans le fil de fer masquent une chute brusque sensible. Les échantillons B et C sont, en effet, des fils de masse très petite; ils sont placés dans des tubes de platine dirigés horizontalement dans le four. Les différences de température doivent être extrêmement petites

(¹) J'ai émis cette hypothèse pour donner une image des résultats de mes expériences et pour chercher à quelles conséquences ils semblent conduire lorsqu'on les considère isolément. Je ne me fais pas d'ailleurs l'illusion de croire que ces résultats soient suffisants pour résoudre à eux seuls la difficile question des transformations du fer. Cette question a été l'objet de nombreux travaux en ces dernières années. M. Le Chatelier a remarqué (*Société de Physique*, séance du 20 avril 1894) que la transformation magnétique vers 750° et le changement d'allure vers 860° correspondent respectivement aux transformations Ar^2 et Ar^3 de M. Osmond, et que la transformation de 1280° correspond à un changement dans les propriétés du fer qui avait été signalé vers 1300° par M. Ball, mais dont l'existence avait été contestée (OSMOND, *Transformation du fer et du carbone*, 1888. BALL, *Proceedings of the Iron and Steel Institute*, t. I, p. 103; 1891).

dans les diverses parties des fils et ne sauraient masquer que des chutes brusques insignifiantes.

La transformation qui se produit à partir de 860° m'avait échappé lorsque je fis les mesures, parce que je n'avais pas employé les coordonnées logarithmiques pour représenter les valeurs de K. Le changement de direction de la courbe en LK est absolument nécessaire pour expliquer la baisse considérable qui se produit entre 855° et 900° d'après les mesures faites sur l'échantillon D et sur l'échantillon E. Cette baisse du coefficient d'aimantation avec la température ne me paraît pas non plus être tout à fait brusque bien qu'elle soit fort rapide.

La transformation qui se produit vers 1280° et se traduit par une augmentation brusque a d'abord été pressentie avec l'échantillon E platiné qui, à la limite des températures atteintes dans les expériences (1290°), indiquait une tendance à l'augmentation pour K (*fig.* 13). L'existence de l'augmentation est, je pense, mise hors de doute par les expériences avec l'échantillon F. On peut suivre (*fig.* 13) la marche de ces expériences (on a représenté les valeurs de LI en fonction de LT et l'on a indiqué sur l'échelle de LT la position de quelques températures θ exprimées en degrés centigrades. La courbe (4) points (o) se rapporte à l'échantillon E platiné. La courbe (3) points (.) se rapporte à l'échantillon F. Toutes les mesures ont été faites après avoir laissé la température constante un temps suffisant pour que le morceau de fer soit en équilibre de température avec le four et le couple. Avec l'échantillon E, on a commencé par chauffer jusqu'à 1162° en faisant des mesures; on est revenu à 933°, ce qui a permis de constater une baisse des valeurs de K à une même température. On a ensuite chauffé jusqu'à 1365°; une hausse brusque des valeurs de K s'est produite entre 1245° et 1295°. A partir de 1300° jusqu'à 1365° K diminue. On a fait des déterminations pendant le refroi-

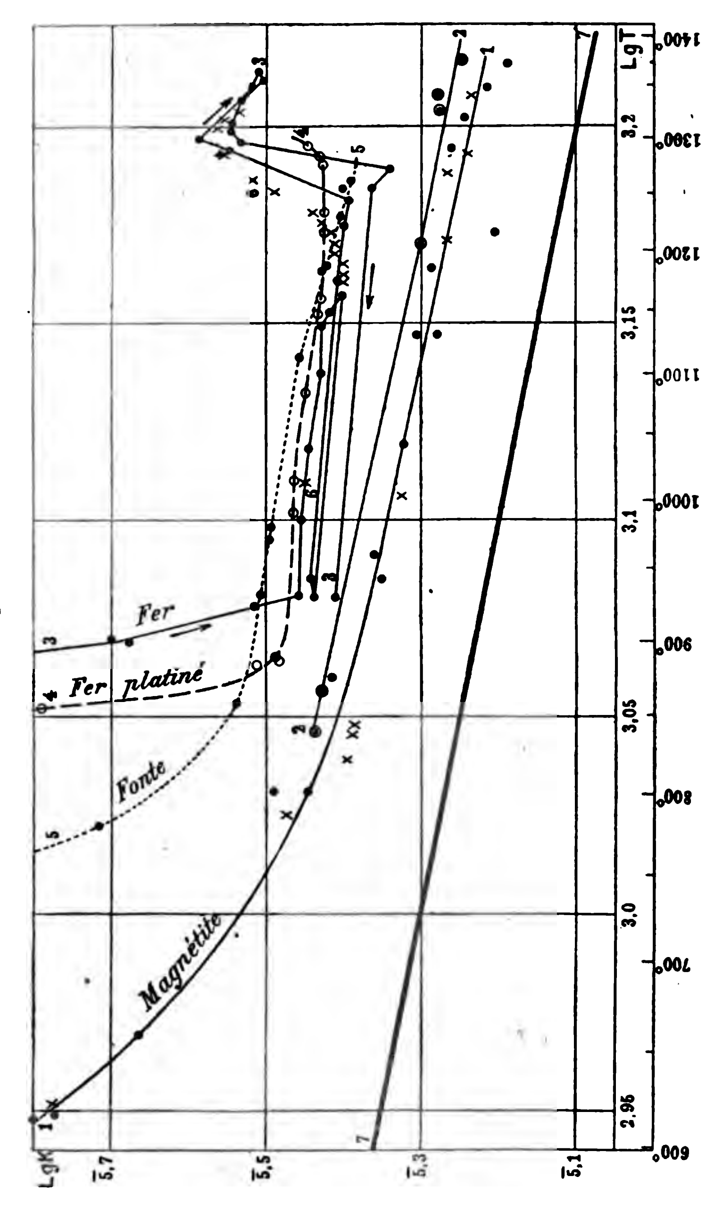

Fer
Fer platiné
Fonte
Magnétite
LgK
5,7
5,5
5,3
5,1
LgT
3,2
3,15
3,1
3,05
3,0
2,95
1400°
1300°
1200°
1100°
1000°
900°
800°
700°
600°

Fig. 13.

dissement qui montrent que K éprouve, en sens inverse, les mêmes variations que pendant l'échauffement. Les courbes par échauffement et refroidissement auraient été probablement identiques si les expériences n'avaient été troublées par une baisse lente et progressive dans les valeurs de K qui semble avoir été proportionnelle au temps, qui s'est produite constamment, mais dont nous n'avons pas su pénétrer la cause.

L'échantillon F était en bon état à la fin des mesures et son poids n'avait pas varié. Nous avons voulu toutefois nous assurer, en nous mettant dans des conditions très différentes, que la variation reconnue à 1280° n'était pas due à quelque action secondaire, cémentation du fer par le platine, formation d'oxyde, dérèglage de l'appareil, etc. Les expériences ont été faites dans ce but avec l'échantillon G, points (6) marqués X (*fig.* 13). Cet échantillon était situé dans une ampoule de porcelaine. Il avait une masse six fois plus grande que celle de l'échantillon F. Les résultats de l'expérience sont en accord avec ceux donnés par l'échantillon F. Les valeurs numériques pour K sont aussi à peu près les mêmes et à peu près la même aussi la grandeur de la variation à 1280°. Un accident a mis fin aux expériences et l'on n'a pas pu voir ce qui se passait pendant le refroidissement. Les expériences avec le fer F indiquent que le changement de 1280° est brusque. Les expériences avec le fer G indiquent, au contraire, une augmentation progressive de K avec la température; mais cette augmentation progressive résulte évidemment de ce que la température du morceau de fer G n'était pas uniforme. Ce morceau, en effet, était assez volumineux et sa plus grande dimension était dirigée verticalement; il était situé dans une grosse ampoule de porcelaine qui occupait une place très grande dans le four.

D'une manière générale *nous n'avons pas trouvé d'hystérésis dans la relation entre l'intensité d'aimantation*

et la température pour le fer doux (¹): C'est-à-dire que les valeurs obtenues pour l'intensité d'aimantation à chaque température ont été retrouvées *à peu près* les mêmes pendant la période d'échauffement et celle de refroidissement. Il convient de rappeler que les morceaux de fer employés ont subi une cuisson prolongée vers 1200° avant d'être portés dans l'appareil magnétique. Comme vérification de cette concordance dans les résultats obtenus à chaque température, nous citerons, pour l'échantillon B, les quatre séries à la température ambiante et deux séries à 688°. Pour l'échantillon D les valeurs obtenues lorsque les températures successives vont en augmentant sont en accord avec celles obtenues lorsque les températures successives allaient en diminuant.

Nous avons vu qu'avec l'échantillon F le coefficient d'aimantation aux températures supérieures à 1000° a baissé d'une façon continue pendant le cours des expériences.

Ce n'est pas là un effet d'hystérésis, mais bien plutôt une sorte de *viscosité dans l'action de la chaleur*. Cette viscosité, nous l'avons encore rencontrée plus accentuée dans un autre échantillon (²); mais, au contraire, les échantillons B, D, F, G ne nous ont rien donné de semblable. Il y a là une contradiction que nous n'avons pas su expliquer.

Propriétés du fer platiné. — On a obtenu avec l'échantillon D, qui avait été platiné, des résultats qui diffèrent sensiblement de ceux trouvés avec les autres échantillons. Les deux premières transformations se sont

---

(¹) L'acier présente au contraire des phénomènes d'hystérésis de ce genre très marqués, M. Hopkinson a décrit ces phénomènes dont j'ai pu vérifier l'existence.

(²) Nous ne donnons pas les résultats obtenus avec cet échantillon parce qu'un accident nous a empêché d'avoir une série complète.

rapprochées au point presque de se confondre. En effet, le maximum de vitesse de chute de K, constituant la transformation magnétique proprement dite, a lieu vers 773° au lieu de remonter vers 750°, et la baisse rapide qui, avec le fer doux, a lieu entre 860° et 900°, a lieu entre 817° et 860°. Le fer est dans un état comparable aux corps faiblement magnétiques entre 915° et 1280° (*cd*, *fig.* 12); cet état s'étend de 870° à 1290° (*fig.* 13) pour le fer platiné.

FONTE.

J'ai fait des expériences sur un échantillon de *fonte blanche* très impure [1].

J'avais pour but principal de voir quel trouble la fusion apporte dans les phénomènes magnétiques. La fonte était placée dans une ampoule de porcelaine. Les résultats sont consignés Tableau XIV, *fig.* 12 (points X) et *fig.* 13, courbe 5, points ..

La fusion ne semble avoir aucune influence; la température de transformation magnétique a lieu vers 670° à une température inférieure à celle du fer doux. La deuxième transformation du fer doux n'existe plus. De 930° à 1267°, les résultats sont très voisins de ceux donnés par le fer. De 850° à 1267°, les résultats peuvent être représentés approximativement en coordonnées logarithmiques par une droite de coefficient angulaire égal à — 1 [2].

On aurait alors

$$10^6 K_t = \frac{38\,500}{T}.$$

---

[1] Je n'ai pas d'analyse quantitative. Cette fonte contenait beaucoup de carbone combiné et de carbone graphitoïde, beaucoup de phosphore, beaucoup de soufre, un peu d'arsenic.

[2] Le gros trait placé dans le bas de la *fig.* 13 indique la direction des droites de coefficient angulaire égal à (—1).

On voit que la fonte blanche est assimilable à un corps faiblement magnétique sur un intervalle de température plus grand que le fer doux. La présence du carbone contribue donc à maintenir le fer à plus basse température dans l'état où il se trouve entre 930° et 1280°.

NICKEL.

La température de transformation magnétique du nickel est voisine de 340°; nous avons étudié ce corps entre 373° et 806°. Le coefficient d'aimantation est alors indépendant de l'intensité du champ. Il décroît régulièrement et très rapidement quand la température augmente. Le nickel était renfermé dans un tube de platine. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau XV et *fig.* 12.

MAGNÉTITE.

Le magnétite (fer-aimant Fe^3O^4) est le corps ferromagnétique qui se prête le mieux à une étude complète des propriétés magnétiques au-dessus de la température de transformation. C'est un corps stable que l'on peut chauffer à des températures très élevées dans des ampoules de platine sans l'altérer. Les trois échantillons sur lesquels ont porté les expériences ont été pris dans un même cristal de magnétite octaédrique (provenance d'Essex, États-Unis). La température de fusion a été trouvée à 1377°. La température de transformation magnétique a lieu vers 535°. De 550° à 1370°, le coefficient d'aimantation est indépendant du champ et décroît très régulièrement quand la température s'élève.

Les déterminations relatives aux trois échantillons sont respectivement données par les Tableaux XVI, XVII et XVIII, et les courbes des *fig.* 12 et 13.

Les résultats obtenus avec les deux premiers échantillons sont convenablement représentés par la courbe (1) (*fig.* 13) [points (o) et (o)]. Les résultats obtenus avec le troisième sont un peu plus forts et sont représentés par la courbe (2), points (o).

On voit qu'aux températures supérieures à 850°, les résultats sont convenablement représentés en coordonnées logarithmiques par une droite ayant un coefficient angulaire égal à (— 1), c'est-à-dire que, à ces températures élevées, la magnétite se comporte comme les corps faiblement magnétiques, comme l'oxygène, comme le fer. *Le coefficient d'aimantation de la magnétite varie en raison inverse de la température absolue entre* 850° *et* 1360°. Ceci semble être une loi limite vers laquelle tend le coefficient d'aimantation de la magnétite lorsque la température s'élève. Cette loi se vérifie avec une approximation comparable aux incertitudes des expériences qui, à vrai dire, sont peu précises à ces températures (voir *fig.* 13). On a, entre 850° et 1360°,

$$K\,10^6 = \frac{28\,000}{T}.$$

Le Tableau XIX a été dressé d'après l'ensemble de nos déterminations pour représenter les propriétés magnétiques de la magnétite.

Je désirais beaucoup savoir si le coefficient d'aimantation variait au moment de la fusion. Tous les essais, dans ce sens, sont demeurés infructueux et, en atteignant la température de fusion, 1377°, quelque accident mettait chaque fois fin aux expériences. Dans la dernière série, la température étant montée accidentellement au-dessus de 1400°, le four de porcelaine s'est boursouflé et a fondu, enveloppant dans une sorte de gangue tout ce qu'il contenait.

TABLEAU XIV.

Fonte.

θ.	K 10⁶.	θ.	K 10⁶.
717	400,0	1186	26,2
780	51,6	1230	25,1
858	34,0	1267	24,5
932	32,2	——	——
972	31,2	1254	25,1
981	31,0	1183	26,7
1110	28,6		

TABLEAU XV.

Nickel.

θ.	K 10⁶.	θ.	K 10⁶.
373	3650,0	531	37,6
384	802,0	626	22,6
392	665,0	724	16,5
410	200,0	806	13,2
445	97,0		

TABLEAU XVI.

Magnétite.

θ.	K 10⁶.	θ.	K 10⁶.
550	362,0	959	22,9
564	159,6	1041	21,0
586	92,7	1130	20,3
616	63,4	——	——
658	46,6	802	28,1
804	30,9	1130	18,8
——	——	1218	16,1
566	166,0	══	══
550	376,0	616	59,6
542	822,0?	945	22,4
540	1500,0?	1187	19,4
══	══	1284	18,2
615	60,7	1322	17,5
803	27,8	1349	16,5
875	26,0	1369	15,3

Tableau XVII.

Magnétite.

θ.	$K\,10^6$.	θ.	$K\,10^6$.
562	315,0?	823	24,9?
621	59,8	═	═
788	29,7	837	24,5
1003	22,5	1209	18,6
1268	18,5	1277	17,4
—	—	1341	17,2
842	24,4		

Tableau XVIII.

Magnétite.

θ.	$K\,10^6$.	θ.	$K\,10^6$.
839	27,2	1326	18,8
865	26,9	1341	18,9
1209	20,0	1375	17,6?

Tableau XIX.

Magnétite.

θ.	$K\,10^6$.	θ.	$K\,10^6$.
536	10 000,0?	660	45,6
540	11 500,0?	700	38,7
542	822,0?	760	31,7
550	369,0	800	28,4
565	162,8	900	24,3
586	92,7	1000	22,0
615	62,5	1200	19,3
630	54,8	1350	17,3

CHAPITRE V.

CONCLUSIONS.

Mesures absolues. — Notre appareil n'était pas disposé spécialement en vue des mesures absolues. Nous

pensons que les déterminations absolues faites pour l'eau et le bismuth présentent une incertitude de 3 pour 100. Nous avons trouvé pour coefficient d'aimantation spécifique K de l'eau $K 10^6 = -0,79$, pour celui du bismuth $K 10^6 = -1,35$ (1).

Les autres déterminations peuvent être considérées comme des déterminations relatives par rapport à l'eau, ramenées aux valeurs absolues en adoptant pour l'eau $K 10^6 = -0,79$.

RÉSULTATS NUMÉRIQUES. — Le Tableau XX donne les valeurs des coefficients d'aimantation spécifiques pour divers corps à diverses températures et pour des champs compris entre 25 et 1350 unités.

TABLEAU XX.

	Températures.				10^6K.
Bismuth solide		à	20°	—	1,35
» solide		à	273	—	0,957
» liquide	273°	à	405	—	0,038
Antimoine déposé par électrolyse		à	20	—	0,68
» solide		à	540	—	0,47
» à la température ambiante après chauffe à 535°		à	20	—	0,94
Phosphore ordinaire, solide ou liquide	19	à	71	—	0,92
Phosphore rouge (valeur grossièrement approchée)	20	à	275	—	0,73
Eau	15	à	189	—	0,79

(1) Les mesures de Quincke pour l'eau $K 10^6 = -0,815$ et de Du Boys pour l'eau $K 10^6 = -0,837$, et celles d'Ettinghausen pour le bismuth $K 10^6 = -1,38$ présentent, je pense, le même degré d'incertitude que les nôtres. Il serait bien utile d'avoir une bonne mesure absolue pour l'eau par une méthode plus directe. La méthode indiquée par M. Gouy (*Comptes rendus*, t. CIX, p. 985; 1889), employée avec une balance très sensible, donnerait, je crois, d'excellents résultats.

TABLEAU XX (suite).

	Températures.		10^6K.
Sel gemme	16° à 455°	—	0,580
Chlorure de potassium	18 à 465	—	0,55
Sulfate de potasse	17 à 460	—	0,43
Azotate de potasse, solide ou liquide (fusion à 350°)	18 à 420	—	0,330
Quartz parallèlement ou normalement à l'axe	18 à 430	—	0,441
Soufre octaédrique, prismatique, en fleur, solide ou liquide	15 à 225	—	0,51
Sélénium, solide ou liquide	20 à 200	—	0,320
	240 à 415	—	0,307
Tellure	20 à 305	—	0,311
Brome	à 20	—	0,41
Iode, solide ou liquide (fusion à 104°)	18 à 164	—	0,385
Palladium	à 20	+	5,3
	à 1370	+	0,87
Air	à 20	+	26,7
Oxygène	à 20	+	115,0
	à 452	+	46,5
Fer — Champ de 1300 unités	à 20	+	166000,0
Fer — Champ de 25 unités	à 20	+	5440000,0
Fer — Champ de 25 à 1300 unit.	à 1000	+	27,6

Le coefficient d'aimantation du *bismuth* varie en fonction de la température θ entre 15° et la température de fusion 273° suivant une loi linéaire; on a, dans ces limites de température,

$$10^6 K_\theta = -1,35\,[1 - 0,00115\,(\theta - 20)].$$

Le coefficient d'aimantation spécifique des *corps faiblement magnétiques* est donné à diverses températures par la formule,

$$10^6 K_t = \frac{A}{T},$$

où A est une constante et T la température absolue. Cette loi se vérifie sensiblement pour les corps suivants :

L'oxygène, entre 15° et 452°, avec A	33700
Le palladium, entre 20° et 1370°, avec A	1520
Le sulfate de protoxyde de fer (dissous), entre 12° et 108°, avec A	24200

Les chlorures ferreux et ferriques, le sulfate de nickel, l'azotate de cobalt, le ferricyanure de potassium, le sulfate de manganèse dissous dans l'eau (d'après les expériences de MM. Wiedemann et Plessner) entre 12° et 70°.

Le sulfate de manganèse et *le sulfate de cobalt* desséchés (d'après M. Plessner) entre 12° et 60°.

La magnétite, entre 850° et 1360°, avec A	28000
La fonte blanche, entre 850° et 1267°, avec A.	38500
Le fer (¹), entre 930° et 1280°, avec A valant..	34000 à 37000

Aux nombres qui précèdent, il faut joindre, pour avoir l'exposé de nos résultats :

Les TABLEAUX XII et XIII, qui résument nos expériences sur le *fer doux* (p. 373 et 381);

Le TABLEAU XIV relatif à la *fonte* (p. 393);

Le TABLEAU XV relatif au *nickel* (p. 393);

Le TABLEAU XIX qui résume nos expériences sur la *magnétite* (p. 394).

COMPARAISONS DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES CORPS ÉTUDIÉS. — *Le coefficient d'aimantation spécifique des corps diamagnétiques est indépendant de l'intensité du champ. Il est aussi généralement indépendant de la température :* c'est ce qui arrive pour l'eau, le sel gemme,

(¹) L'échantillon G (entre 1015° et 1182°) est bien en accord avec cette loi; pour les échantillons E et F entre 930° et 1280°, les résultats sont grossièrement représentés par la formule; la loi de variation est, en réalité, moins rapide.

le chlorure de potassium, le sulfate de potasse, l'azotate de potasse, le quartz, le soufre, le sélénium, le tellure, l'iode, le mercure, le phosphore, le bismuth fondu. Du moins, on peut dire que le coefficient de variation du coefficient d'aimantation de ces corps est fort petit, de l'ordre de grandeur du coefficient de dilatation des corps solides, par exemple.

L'antimoine et le bismuth font exception à cette règle; le coefficient d'aimantation de ces corps diminue assez rapidement en valeur absolue, quand la température augmente. *Pour le bismuth,* qui a été étudié spécialement, *la loi de variation est linéaire.*

Les changements d'état physique ou chimique n'ont souvent qu'une influence insignifiante sur les propriétés diamagnétiques; celles-ci se révèlent alors comme des propriétés dépendant seulement de l'état des dernières particules de la matière et indépendantes de leur arrangement. Nous citerons, comme n'ayant pas d'influence, la fusion de l'azotate de potasse à 350°, celle du phosphore blanc à 44°, celle de l'iode à 104°, celle du soufre; les transformations diverses qu'éprouve le soufre quand on le chauffe, les changements d'états allotropiques, tels que ceux du soufre prismatique et du soufre en fleur, se transformant en soufre octaédrique. Cependant il n'en est pas toujours ainsi : le coefficient d'aimantation du sélénium semble diminuer en valeur absolue de 3 à 4 pour 100 par la fusion; le coefficient d'aimantation du phosphore blanc éprouve une diminution bien plus considérable, quand ce corps se transforme en phosphore rouge, l'antimoine se dépose par électrolyse dans un état allotropique beaucoup moins diamagnétique que la variété ordinaire; enfin, *le coefficient d'aimantation du bismuth devient, par fusion, vingt-cinq fois plus faible.*

Les corps faiblement magnétiques ont aussi un coefficient d'aimantation indépendant de l'intensité du

champ; mais ces corps se comportent tout autrement au point de vue des changements produits par la température. La loi de variation du coefficient d'aimantation a une allure hyperbolique et le plus souvent *le coefficient d'aimantation spécifique varie simplement en raison inverse de la température absolue.*

C'est au moins comme première approximation ce qui arrive pour l'oxygène, pour le palladium, pour les sels magnétiques dissous ou desséchés.

La différence d'action de la température sur le coefficient d'aimantation des corps magnétiques et diamagnétiques est absolument tranchée et *ces résultats sont en faveur des théories qui attribuent le magnétisme et le diamagnétisme à des causes de nature différente* ([1]).

Les propriétés des corps ferromagnétiques et des corps faiblement magnétiques sont, au contraire, intimement reliées. *Un corps ferromagnétique se transforme progressivement quand on le chauffe et prend les propriétés d'un corps faiblement magnétique.* Nous avons étudié sur le fer la transformation continue des courbes $I = f(H)$ reliant l'intensité d'aimantation à l'intensité du champ, depuis la température ambiante jusqu'à 760°, température à partir de laquelle ces courbes ne sont plus que des droites passant par l'origine pour les limites des champs employés.

([1]) Si ces causes de natures différentes se superposent dans un même corps, on peut s'attendre à trouver une loi de variation avec la température sous la forme

$$K_t = \frac{A}{T} - K_1,$$

A et K_1 étant deux constantes, K_1 caractérisant les propriétés diamagnétiques généralement invariables. En général, les propriétés magnétiques sont assez fortes pour masquer complètement l'existence d'un terme tel que K_1; mais ceci n'a peut-être plus lieu pour des corps très faiblement magnétiques, comme le palladium, par exemple, auquel semble correspondre pour K une loi de variation un peu plus rapide que la loi inverse de la température absolue.

Lorsque l'on élève la température d'un corps ferromagnétique, et lorsque les propriétés magnétiques ont subi la première baisse rapide caractéristique qui correspond à ce que l'on appelle point de transformation magnétique (baisse qui a lieu vers 745° pour le fer, vers 530° pour la magnétite, vers 340° pour le nickel), le coefficient d'aimantation est indépendant du champ magnétisant pour des champs inférieurs à 1350 unités. Mais les coefficients d'aimantation sont encore considérables, si on les compare à ceux des corps faiblement magnétiques. Si l'on augmente encore la température, les coefficients baissent rapidement. Prenons comme type la magnétite, qui a été étudiée jusqu'à 1370° et ne présente pas d'anomalies : nous verrons le coefficient d'aimantation finir par varier de 850° à 1370° sensiblement en raison inverse de la température absolue ; c'est la loi trouvée pour les corps faiblement magnétiques. De plus le coefficient d'aimantation de la magnétite est alors précisément de l'ordre de grandeur des coefficients d'aimantation de ces corps. Ses expériences sur la fonte, sur le nickel et même celles sur le fer [1], convenablement interprétées, tendent à prouver la généralité des conclusions qui précèdent. Il semble donc *probable* que, lorsque l'on élève la température, *la loi inverse de la température absolue est une loi limite vers laquelle tend la loi de variation du coefficient d'aimantation spécifique d'un corps ferromagnétique, lorsque la température est suffisamment éloignée de celle de transformation.*

Analogie entre la manière dont augmente l'intensité

---

[1] Prolongeons (*fig.* 12) la droite qui représente en coordonnées logarithmiques les lois de variations du coefficient d'aimantation de l'oxygène. Cette droite prolongée conviendra approximativement pour représenter les coefficients d'aimantation du fer entre 925° et 1280°. Si l'on admet que la loi de variation de l'oxygène entre 15° et 450° se vérifie aux températures élevées, il en résulte qu'entre 925° et 1280° l'oxygène et le fer ont presque les mêmes coefficients d'aimantation spécifique.

D'AIMANTATION D'UN CORPS MAGNÉTIQUE SOUS L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE L'INTENSITÉ DU CHAMP, ET LA MANIÈRE DONT AUGMENTE LA DENSITÉ D'UN FLUIDE SOUS L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION. — Il y a des analogies entre la fonction $f(I, H, T) = 0$ relative à un corps magnétique et la fonction $f(D, p, T) = 0$ relative à un fluide. L'intensité d'aimantation I correspond à la densité D, l'intensité du champ H correspond à la pression p, la température absolue T joue le même rôle dans les deux cas. Pour un corps faiblement magnétique ou un corps ferromagnétique à une température suffisamment élevée au-dessus de celle de transformation, on a la relation

$$I = A\frac{H}{T},$$

où A est une constante. De même pour un fluide suffisamment éloigné de sa température de liquéfaction, on a la relation

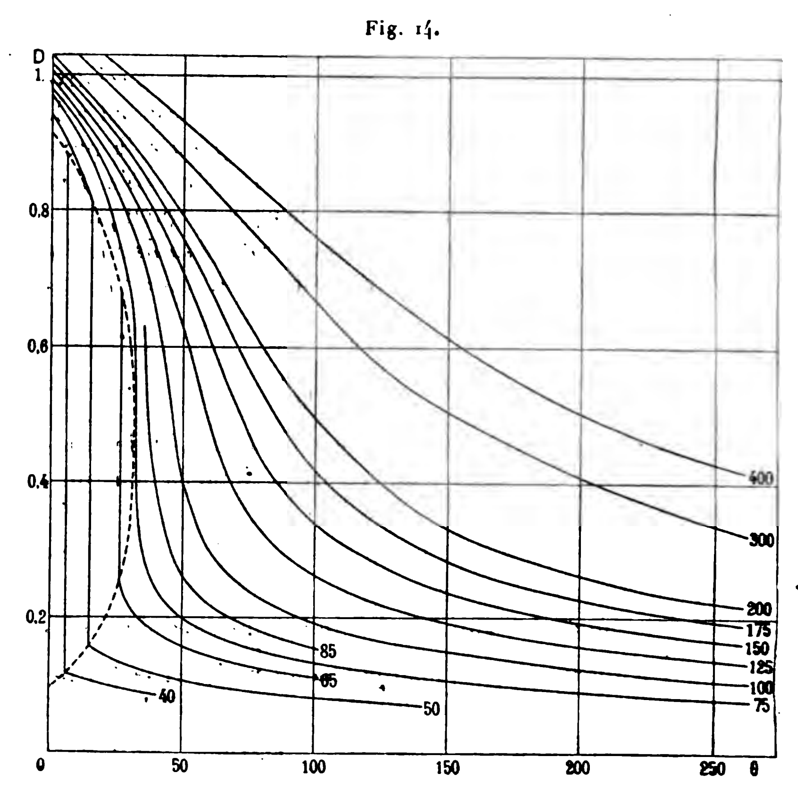
$$D = \frac{1}{R}\frac{p}{T},$$

où $\frac{1}{R}$ est une constante. La loi de la constance du coefficient d'aimantation, quand le champ varie, et la loi inverse de la température absolue pour le coefficient d'aimantation sont les lois qui correspondent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

La manière dont varie l'intensité d'aimantation en fonction de la température dans le voisinage de la température de transformation, le champ restant constant, rappelle la façon dont varie la densité d'un fluide en fonction de la température dans le voisinage de la température critique (la pression restant constante). L'analogie a lieu entre les courbes $I = \varphi(T)$, que nous avons obtenues, et les courbes $D = \varphi(T)$ correspondant aux pressions un peu supérieures aux pressions critiques. La *fig.* 14, con-

struite avec les données déterminées par M. Amagat sur l'acide carbonique, et la *fig.* 15, construite d'après mes expériences sur le fer, permettent de saisir cette analogie.

Fig. 14.



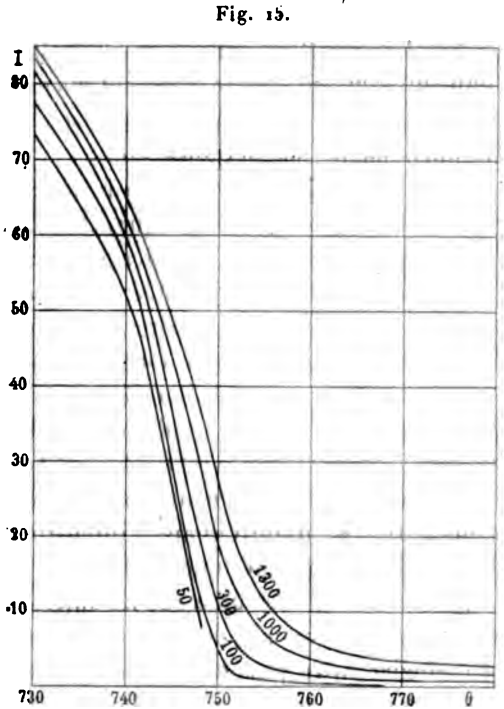
Les courbes de la *fig.* 14 donnent, d'après les expériences de M. Amagat, les densités par rapport à l'eau de l'acide carbonique en fonction de la température (entre 0° et 258°); chaque courbe correspond à une pression différente indiquée en atmosphères sur la figure. La courbe de liquéfaction est tracée en pointillé. Les courbes (*fig.* 15) représentent la relation entre les intensités d'aimantation et la température pour le fer (entre 730° et 780°) pour des champs de 50, 100, 300, 1000, 1300 unités.

Les courbes $I = f(t)$, relatives aux phénomènes magnétiques du fer pour des champs de 50 à 1300 unités, sont analogues entre

740° et 780° aux courbes $D = f(t)$ relatives à la densité de l'acide carbonique entre 0° et 258° pour des pressions voisines de 75^{atm} à 200^{atm}.

Lorsque la température s'abaisse, le faisceau des courbes $I = f(t)$ pour le fer se resserre de 750° à 740°, puis, aux températures inférieures à 740°, le faisceau tend à s'épanouir. En général,

Fig. 15.



pour les fluides, dans les limites de température utilisées jusqu'ici, le faisceau des courbes $D = f(t)$ se resserre constamment quand la température s'abaisse. Cependant pour l'eau (expériences de M. Amagat), les courbes se resserrent seulement entre 200° et 45° pour s'écarter ensuite légèrement les unes des autres lorsque la température passe de 45° à 0°.

La comparaison peut être utile, car elle peut suggérer quelques expériences nouvelles. La densité d'un fluide,

par exemple, augmente d'autant plus brusquement, lors d'un abaissement de température, que la pression est plus basse. Lorsque la pression est plus faible que la pression critique, la contraction est brusque et l'on a le phénomène de la liquéfaction. De même l'intensité d'aimantation augmente d'autant plus brusquement lors d'un abaissement de température que le champ est plus faible. On peut se demander si l'augmentation serait brusque avec un champ suffisamment faible. On peut encore se demander s'il existe un point critique des constantes critiques pour les phénomènes magnétiques, etc.

A un point de vue plus général, on peut penser que les transformations magnétiques telles que celles du fer à 745°, de la magnétite à 530°, etc., sont des phénomènes nécessaires à une température déterminée chez tous les corps magnétiques, comme sont nécessaires, pour les fluides, les contractions rapides, qui finissent toujours par se produire à une certaine température pendant le refroidissement.

Enfin, au point de vue des théories moléculaires, on pourrait dire, par analogie avec les hypothèses que l'on fait sur les fluides, que l'augmentation rapide de l'intensité d'aimantation se produit quand l'intensité d'aimantation des particules magnétiques est assez forte pour qu'elles puissent réagir les unes sur les autres.

Cependant je ne crois pas qu'il faille exagérer l'importance d'analogies entre phénomènes aussi dissemblables. Il faut surtout ne pas se laisser aveugler par ces analogies au point de ne pas donner de l'importance aux faits caractéristiques qui sont en désaccord avec eux. Si l'on compare, par exemple, les courbes $I = \psi(H)$ avec les courbes $D = \psi(p)$ à température constante, la ressemblance est douteuse [1]. *La courbe d'aimantation stable,* par

[1] La comparaison serait plus exacte en disant qu'il y a seulement analogie entre les courbes $I = \varphi(T)$ à H constant et les courbes $D = \varphi(T)$ à p constant.

exemple, dont nous avons parlé plus haut, n'a pas d'analogue chez les fluides, et cette courbe me semble avoir une grande importance puisque c'est elle qui correspond à l'état d'équilibre du magnétisme.

Points de transformation du fer. — En plus du premier point de transformation magnétique normal de 745°, qui a son analogue chez tous les corps ferro-magnétiques, nos expériences indiquent entre 860° et 890° une baisse très rapide et anomale des propriétés magnétiques; à 1280°, un accroissement brusque du coefficient d'aimantation. Entre 925° et 1280°, le fer est un corps comparable aux corps faiblement magnétiques, tels que l'oxygène ou le palladium. Ces résultats me semblent favorables à la théorie de M. Osmond, qui admet qu'au-dessus de 860° le fer se trouve dans un nouvel état allotropique (¹) (fer β).

RECHERCHES THERMOCHIMIQUES SUR L'ACIDE ÉTHYL-ACÉTYLACÉTIQUE;

Par M. DE FORCRAND.

L'acide éthylacétylacétique $C^6H^{10}O^3$, appelé aussi *éther acétylacétique* ou *acétylacétate d'éthyle*, présente des réactions singulières qui n'ont pas permis, jusqu'ici, d'établir d'une façon certaine sa constitution, malgré le très grand nombre ds travaux auxquels cette question a donné lieu depuis plusieurs années. Il est impossible de les citer tous. Qu'il nous suffise de rappeler que les trois formules suivantes ont été proposées :

(¹) M. Arnold et M. Hadfield admettent que c'est à un carbure particulier que sont dues les nouvelles propriétés du fer au-dessus de 860°, le fer n'étant jamais rigoureusement pur.

I.	II.	III.
CH^3	CH^3	CH^3
$\vert$	$\vert$	$\vert$
CO	$C - OH$	CO
$\vert$	$\Vert$	$\vert$
CH^2	CH	CH
$\vert$	$\vert$	$\Vert$
$CO - O - C^2H^5$	$CO - O - C^2H^5$	$C\langle^{O - C^2H^5}_{OH}$

Quelques auteurs admettent même que l'acide libre pourrait avoir la formule (I) et ses sels la formule (II); cette même hypothèse a été faite aussi pour l'acétone ordinaire qui, à l'état de liberté, aurait la constitution $CH^3 - CO - CH^3$ et dont les sels dériveraient de $CH^3 - \underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}} = CH^2$. D'autres enfin proposent pour certains sels la formule cétonique, pour d'autres la formule alcool tertiaire.

Nous ne nous arrêterons pas à discuter ces dernières hypothèses, car l'étude thermique de ces composés ne peut évidemment rien fournir si l'on admet un changement de constitution lorsqu'on passe de l'acide au sel.

Retenons donc seulement les trois premières formules et surtout les deux premières, et admettons provisoirement que l'une ou l'autre doit être acceptée aussi bien pour l'acide que pour ses dérivés métalliques.

En d'autres termes, l'acide éthylacétylacétique est-il une acétone ou un alcool tertiaire?

J'ai pensé que l'étude thermique de son dérivé sodé pourrait apporter quelque lumière dans cette discussion.

On sait, en effet, que la valeur thermique de la fonction alcool tertiaire solide est de $+ 28^{Cal}$:

Alcool tertiaire solide + Na sol. = H gaz + alcoolate solide : $+28^{Cal}$,

comme le montre le triméthylcarbinol.

Au contraire, les acétones doivent fournir, bien qu'on n'en ait pas encore la preuve directe, des nombres plus élevés. Ils dérivent, en effet, des alcools secondaires par

oxydation, comme les aldéhydes dérivent des alcools primaires. Les aldéhydes donnent des chaleurs de neutralisation par les alcalis de $+4^{Cal},3$, tandis que les alcools primaires ont des chaleurs de neutralisation nulles; la valeur thermique des aldéhydes solides doit donc être un peu supérieure à $+32^{Cal}$, valeur thermique des alcools primaires solides, d'environ 3^{Cal} à 4^{Cal}. Par analogie, celle des acétones doit être supérieure aussi de 3^{Cal} à 4^{Cal} à celle des alcools secondaires solides (environ $+30^{Cal}$) et doit atteindre $+34^{Cal}$. La différence entre $+28^{Cal}$ et $+34^{Cal}$ est assez grande pour que l'expérience mérite d'être tentée.

J'ai donc cherché d'abord à préparer à l'état de pureté le dérivé sodé de l'éther acétylacétique solide, puis j'en ai fait l'étude thermique.

I. — Préparation de l'éthylacétylacétate de sodium.

Comme matière première, j'ai employé un acide provenant de la fabrique Kahlbaum qui, après purification, bouillait à 179°,5-180°,5 (température corrigée) sous la pression de 760^{mm}. Sa densité à $+15°$ est 1,027. Il est absolument incolore.

Il est essentiel de l'employer dans cet état, le produit commercial, toujours un peu coloré, donnant constamment un sel jaune, qui ne se conserve pas. Les premiers essais faits avec un acide non purifié m'avaient donné : pour la chaleur de dissolution de l'acide, $+1^{Cal},50$ au lieu de $+1^{Cal},25$; pour la chaleur de dissolution du sel hydraté, $+0^{Cal},80$ au lieu de $+0^{Cal},20$; pour l'addition d'acide sulfurique à la dissolution précédente, $+7^{Cal},75$ au lieu de $+8^{Cal},53$, ce qui donnerait pour la chaleur de neutralisation $+8^{Cal},10$ au lieu de $+7^{Cal},32$. Tout calcul fait, on trouverait, pour la valeur thermique de la fonction qu'il s'agit de déterminer, un nombre trop élevé de $+0^{Cal},43$.

Les procédés recommandés par divers auteurs pour la

préparation de l'éthylacétylacétate de sodium sont très nombreux; cependant, lorsqu'on veut l'obtenir pur, il en est beaucoup qu'on ne peut pas utiliser.

D'abord, tout essai de réaction directe du métal sur l'acide doit être écarté, parce qu'il se forme des combinaisons à excès d'acide. Le dégagement de chaleur produit est assez grand pour que la température s'élève au moins à 100° pendant la dissolution, ce qui provoque la décomposition du sel, comme l'ont observé Geuther et beaucoup d'autres. Après dissolution, il faudrait chasser l'excès d'acide en partie combiné au sel et porter la température au delà du point de décomposition commençante, qui est voisin de 90°, l'acide bouillant seulement à 180°.

La méthode de Wislicenus (1) (réaction directe avec le benzène comme dissolvant) est meilleure en ce sens que, pendant la dissolution, la température peut être maintenue au-dessous de 90° et que l'on peut prendre exactement la quantité d'acide correspondant au poids du métal employé. On obtient de beaux cristaux en aiguilles; mais ils retiennent du benzène qu'on ne peut leur enlever sans chauffer à la température limite.

Elion (2) recommande de traiter à froid la solution éthérée de l'acide par un excès de soude bien sèche, pulvérisée et délayée dans l'éther ordinaire anhydre. Le sel sodique reste en partie en dissolution dans l'éther qu'on élimine à froid. J'ai fait cette préparation avec 30gr d'acide et 45gr de soude bien déshydratée, ce qui aurait dû fournir 36gr de sel sec. J'ai recueilli seulement 10gr d'un produit incolore, exempt d'acide et d'eau; mais il contient trop de sodium. L'analyse a donné 15,84 pour 100 de Na, au lieu de 15,13 calculé pour la formule $C^6H^9NaO^3$. J'en ai fait cependant l'étude thermique. Sa dissolution dans 4lit d'eau

(1) *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, t. VII, p. 683.
(2) *Rec. Trav. chim. des Pays-Bas*, t. III, p. 231.

a donné, à $+16^{\circ}$: $+2^{Cal},58$ et, en ajoutant à la liqueur, immédiatement après, de l'acide sulfurique ($42^{gr} = 2^{lit}$) en quantité juste suffisante pour saturer la soude et déplacer l'éther acétylacétique, j'ai obtenu $+7^{Cal},19$. Ces deux nombres sont trop faibles; on verra plus loin qu'on devrait trouver $+4^{Cal},19$ et $+8^{Cal},62$.

Le procédé de Gevekoht ([1]) consiste à dissoudre la quantité calculée de sodium finement divisé dans l'acide additionné de cinq fois son poids d'éther ordinaire anhydre. Il semble qu'on devrait ainsi obtenir le sel pur. Il se sépare, en effet, une matière cristalline blanche, environ la moitié de la quantité théorique (19^{gr} au lieu de 38^{gr} à partir de $32^{gr},5$ d'éther acétylacétique et de $5^{gr},75$ de sodium). On enlève l'éther ordinaire en exposant le sel sur des plaques de porcelaine poreuse en présence d'acide sulfurique concentré sous cloche. L'éther est, en effet, rapidement éliminé, mais le sel donne à l'analyse 15,56 pour 100 de sodium, c'est-à-dire encore un peu plus de métal que ne l'indique la formule (15,13 pour 100). Sa dissolution dans l'eau fournit un nombre à peine supérieur au précédent : $+2^{Cal},71$, et l'addition d'acide sulfurique pour déplacer l'acide organique donne $+7^{Cal},39$. Ces nombres sont encore trop faibles.

On voit que les sels obtenus par les méthodes précédentes retiennent toujours soit un excès d'acide ou de benzène, soit d'autres sels de sodium plus riches en métal.

Aussi j'ai eu recours au procédé publié par G.-H. Harrow ([2]) qui fournit immédiatement, par précipitation à froid, non pas le sel, mais son hydrate pur.

On dissout 10^{gr} de sodium dans 100^{gr} d'alcool éthylique absolu; on ajoute à la liqueur son volume d'éther ordinaire anhydre, puis, en agitant, $56^{gr},5$ d'acide éthylacé-

([1]) *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, t. XV, p. 2084.
([2]) *Ann. Lieb.*, t. CCI, p. 141.

tylacétique étendu de son poids d'éther ordinaire anhydre. Le liquide reste limpide si les substances sont absolument sèches, le sel anhydre étant soluble dans le mélange alcool-éther; puis on précipite le sel à l'état hydraté en ajoutant 8gr à 10gr d'eau et en agitant. Le liquide se prend en une masse de petits cristaux en aiguilles, en même temps que la température s'élève sensiblement. On filtre et l'on dessèche par des plaques poreuses sous cloche en présence d'acide sulfurique. J'ai obtenu ainsi 62gr d'une poudre cristalline, blanche et sèche.

Le dosage du sodium a fourni 13,33 pour 100, tandis que les formules $C^6H^9NaO^3$ et $C^6H^9NaO^3.H^2O$ demanderaient 15,13 et 13,53.

C'est donc un hydrate à 1 molécule d'eau. Déjà Elion en avait signalé l'existence au cours de ses recherches. Le rendement est presque théorique (62gr au lieu de 66gr).

On voit que, pour l'isoler, il est nécessaire non seulement d'ajouter de l'eau à la liqueur éthéro-alcoolique, mais une quantité d'eau au moins égale à 7gr,82, car il en faut 18gr pour 23gr de sodium et, par suite, 7gr,82 pour former l'hydrate. Dans son Mémoire, Harrow parle de *deux* grammes d'eau seulement; ce chiffre doit être rectifié. Avec 2gr d'eau, on n'aurait que le quart du rendement théorique; mais 8gr à 10gr sont suffisants et, si l'on en ajoute davantage, on diminue le rendement, à cause de la solubilité de l'hydrate dans l'eau en excès.

Cet hydrate ne s'effleurit pas lorsqu'on le laisse pendant très longtemps sous cloche en présence d'acide sulfurique concentré. Ne pouvant employer l'action de la chaleur, j'ai dû, pour le déshydrater, le placer dans le vide en couches minces, au-dessus de l'anhydride phosphorique, à la température ordinaire. Il perd alors peu à peu de l'eau, mais avec une grande lenteur. Au bout d'un mois, en changeant chaque semaine l'anhydride et pulvérisant de nouveau les cristaux, j'ai trouvé 14,09 pour 100 de sodium, ce qui

indique déjà une perte de $\frac{7}{18}$ de H^2O. Après un autre mois, j'ai obtenu 14,27 pour 100 de sodium, ce qui correspond à une nouvelle perte de $\frac{2}{18}$ de H^2O. Je n'ai pas prolongé plus longtemps l'expérience, la déshydratation devenant de plus en plus lente, me proposant de faire l'étude thermique de ces deux hydrates partiellement décomposés, et d'en déduire, par comparaison avec la chaleur de dissolution de l'hydrate non altéré, la chaleur de dissolution du sel anhydre, ainsi que je vais le montrer.

II. — Étude thermique de l'éthylacétylacétate de sodium.

J'ai dissous successivement dans l'eau les trois produits obtenus, ce qui a fourni :

		Cal
Pour	$C^6H^9NaO^3 + H^2O$	+ 0,20
»	$C^6H^9NaO^3 + \frac{11}{18}H^2O$.....	+ 1,76
»	$C^6H^9NaO^3 + \frac{9}{18}H^2O$.....	+ 2,38

pour 4 litres d'eau, à la température de + 12°.

Les deux premiers nombres indiquent que l'addition de $\frac{7}{18}$ de H^2O au second produit dégage + 1,76 — 0,20, soit + $1^{Cal},56$, c'est-à-dire + $0^{Cal},45$ pour $\frac{2}{18}$ de H^2O liquide.

Par suite, le troisième nombre devrait être

$$+1,76 + 0,45 = +2^{Cal},21,$$

et l'on a trouvé directement + 2,38.

Les quantités obtenues sont donc sensiblement proportionnelles aux fractions de molécule d'eau ajoutées ou perdues, et si les dernières fractions semblent fixées avec un peu plus d'énergie que les premières, on ne commettra pas une erreur bien grande en prenant pour la fixation de H^2O liquide sur $C^6H^9NaO^3$ exactement le

double de la différence $+2,38 - 0,20$, soit $+2,18 \times 2$ ou $+4^{Cal},36$. Ce nombre sera plutôt un peu faible, mais tout au plus de quelques dixièmes de Calorie.

J'admettrai donc que la chaleur de dissolution de $C^6H^9NaO^3$ anhydre dans 4 litres d'eau, à $+12°$, est de $+4^{Cal},36 + 0^{Cal},20$, soit $+4^{Cal},56$:

$C^6H^9NaO^3$ solide + Aq .... $+4^{Cal},56$

J'ai d'ailleurs vérifié que les deux hydrates partiellement déshydratés dégagent, après dissolution dans l'eau, par addition de l'acide sulfurique nécessaire pour déplacer l'acide faible, la même quantité de chaleur que lorsqu'on part soit de l'hydrate non déshydraté, soit du liquide obtenu par neutralisation de l'acide éthylacétylacétique par la soude. Ainsi j'ai obtenu, toujours à $+12°$:

				Cal
($C^6H^{10}O^3$ diss. dans 2^{lit} + NaOH diss. dans 2^{lit}) + $\frac{1}{2}$ SO^4H^2($49^{gr} = 2^{lit}$)				+8,62
$C^6H^9NaO^3, H^2O$	diss. dans 4^{lit}	+	$\frac{1}{2}$ SO^4H^2($49^{gr} = 2^{lit}$).	+8,30
$C^6H^9NaO^3 + \frac{11}{18}H^2O$	»	+	»	+8,39
$C^6H^9NaO^3 + \frac{9}{18}H^2O$	»	+	»	+8,45

tandis qu'on devrait obtenir, comme on le verra plus loin, $+15,85 - 7,32$, soit $+8^{Cal},53$.

Cette vérification était indispensable ; elle légitime le raisonnement qui précède, en montrant bien que le sel n'a pas été altéré pendant la déshydratation partielle.

Ce premier résultat étant acquis, j'ai déterminé, à $+13°$:

La chaleur de dissolution de l'acide purifié dans 2^{lit} d'eau........... $+1^{Cal},25$

La chaleur de neutralisation [1] par NaOH (dissous dans 2^{lit} d'eau)... $+7^{Cal},32$

---

[1] A propos de cette détermination, je dois ajouter que M. A. Combes,

Ces trois nombres :

Chaleur de dissolution de l'acide.......	+ 1,25
Chaleur de dissolution du sel anhydre..	+ 4,56
Chaleur de neutralisation.............	+ 7,32

permettent de calculer les réactions suivantes :

$C^6H^{10}O^3$ liq. + Na sol. = H gaz + $C^6H^9NaO^3$ sol. $47^{Cal},09$
$C^6H^{10}O^3$ liq. + NaOH sol. = H^2O sol. + $C^6H^9NaO^3$ sol. $15^{Cal},22$

le nombre $+ 4^{Cal},56$ étant sans doute un peu trop *faible* de quelques dixièmes de calorie, ainsi que je l'ai fait remarquer plus haut; il en résulte que les deux nombres + 47,09 et + 15,22 seraient trop *forts* de la même quantité.

III. — Conclusions.

Prenons le premier de ces deux nombres (+ 47,09) pour exprimer la valeur de l'acide éthylacétylacétique liquide.

Il est bien inférieur à tous ceux que donnent les acides organiques véritables, c'est-à-dire contenant un carboxyle. Ce corps n'est certainement pas un acide qui donnerait une valeur supérieure de plusieurs calories (acide formique liquide + 57,09 — acide acétique liquide + 52,60).

Il semble aussi que la formule

$$CH^3 - CONa = CH - COO\,C^2H^5$$

---

dans une Note intitulée : *Sur la chaleur de formation des acétylacétonates et de quelques homologues* (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 910; 1888), avait publié incidemment le résultat suivant :

$C^6H^{10}O^3$ dissous + KOH dissous....... $+ 7^{Cal},45$

Cette donnée, qui avait échappé à mon attention, lors de la rédaction de ma Note aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, confirme le nombre que j'ai obtenu avec la soude.

devrait être écartée, car elle paraît être celle d'un dérivé d'un alcool tertiaire, qui devrait fournir seulement $+28^{Cal}$ (à partir de l'alcool solide).

Il est vrai que, dans cette dernière formule, le carboxyle qui se trouve au voisinage de la fonction salifiée apporte et conserve, même après son éthérification, tout son oxygène. D'après certaines théories, cet oxygène voisin pourrait exagérer l'acidité de la fonction alcool. Cependant, les recherches de M. Massol prouvent que, lorsque le carboxyle a été éthérifié, il n'en résulte pas une augmentation notable de la fonction voisine (étude du malonate double d'éthyle et de potassium). De même, dans mes recherches sur le glycolate de sodium bibasique, j'ai trouvé que le carboxyle voisin de la fonction alcool n'augmente pas la valeur de cette fonction lorsqu'il a été préalablement salifié. Les groupements $COOC^2H^5$ et COONa n'ont donc pas sur les fonctions hydrogénées voisines l'influence que certains auteurs attribuent au carboxyle libre COOH, et c'est, à mon avis, un argument peu favorable à ces théories.

Quoi qu'il en soit, et en restant dans le domaine des faits, on devrait, avec la formule

$$CH^3-CONa=CH-COOC^2H^5,$$

trouver une valeur peu supérieure à $+28^{Cal}$ pour l'acide solide ; on obtient environ $+47^{Cal}$ pour l'acide liquide, et il paraît impossible de lui attribuer une chaleur de solidification égale à la différence, soit près de 19^{Cal}. Il y a donc contradiction.

Il est indispensable cependant d'introduire cette correction de la chaleur de solidification de l'acide, si l'on veut aller plus loin.

Malheureusement nous ne pouvons qu'en avoir une idée approchée. Nous savons que, dans une même série, la chaleur de solidification augmente avec le poids mo-

léculaire, de $+ 2^{Cal},5$ pour les acides formique et acétique (P.M = 46 et 60); elle arrive à $+ 9^{Cal},2$ pour l'acide valérique (P.M = 102). Pour la glycérine elle est de $+ 3^{Cal},9$ (P.M = 92). Ici, le poids moléculaire de l'éther acétylacétique est 130, celui de l'acide correspondant + 102. On peut donc, par analogie, penser que la chaleur de solidification de $C^6H^{10}O^3$ n'est pas très éloignée de $+ 7^{Cal}$. Le nombre trouvé $+ 47^{Cal},09$, probablement en réalité un peu inférieur à $+ 47^{Cal}$ pour l'acide liquide, deviendrait donc $+ 39^{Cal}$ à $+ 40^{Cal}$ rapporté à l'acide solide.

Ce nombre modifié $+ 39^{Cal}$ à $+ 40^{Cal}$ est toujours trop éloigné des valeurs + 50 (minimum) que donnent les acides, et + 28 que fournissent les alcools tertiaires. Il serait à peu près la moyenne entre ces deux valeurs :

$$\frac{50 + 28}{2} = 39.$$

Le raisonnement qui précède amènerait donc, par élimination, à confirmer les formules primitivement admises :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO - O - C^2H^5 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO - O - C^2H^5 \end{array}$$

qui donnent au composé $C^6H^{10}O^3$ une formule de cétone, bien que beaucoup de faits d'ordre chimique, signalés à plusieurs reprises, contredisent cette interprétation.

Du moins cette formule est-elle d'accord avec ce qu'on sait sur la fonction acétone ?

Jusqu'ici on connaît seulement les nombres fournis par M. A. Combes [1] pour l'acétylacétone liquide $C^5H^8O^2$; on

[1] *Bull. Soc. Chim.*, t. XLIX, p. 910 ; 1888.

peut en déduire la valeur thermique de la fonction de ce corps à partir du potassium :

$$C^5H^8O^2 \text{liq.} + K \text{ sol.} = H \text{ gaz} + C^5H^7KO^2 \text{sol...} \quad + 58^{Cal},40$$

soit environ $+ 54^{Cal}$ à partir du sodium.

Ce nombre rapporté à l'état solide de l'acétylacétone serait encore de $+ 48^{Cal}$ à $+ 49^{Cal}$, presque égal à celui que donne l'acide benzoïque $(+ 49,27)$ et les véritables acides, et supérieur de près de 10^{Cal} à celui qu'on trouve pour l'éther éthylacétylacétique.

Mais l'acétylacétone est une diacétone

$$CH^3 - CO - CH^2 - CO - CH^3.$$

Pour les acétones simples, dont l'éther acétylacétique paraît plus voisin, on n'a aucun terme de comparaison. Bien que la préparation de l'acétone sodée

$$CH^3 - CO - CH^2Na$$

ait été plusieurs fois décrite, je n'ai pu l'obtenir pure. Non seulement ce corps est très altérable à l'air, mais dans toute réaction directe au moyen du sodium, l'hydrogène ne se dégage pas complètement et se porte en partie sur l'acétone. Les essais que j'ai tentés dans cette voie m'ont seulement montré :

1° Que la valeur thermique des acétones employées (acétone ordinaire et propione) est inférieure à celle des alcools primaires ($+ 33^{Cal}$ pour l'état liquide), car ces corps ne déplacent pas l'alcool éthylique et l'alcool méthylique dans les alcoolates sodiques correspondants ;

2° Que la chaleur de neutralisation (1 molécule d'acétone $= 2^{lit}$ et 1 molécule de soude $= 2^{lit}$) est nulle.

Ces deux résultats concordent. Ils sont d'ailleurs surprenants et établissent une différence profonde entre les mono-acétones et les di-acétones. Quoi qu'il en soit, ils suffisent pour faire écarter la conclusion à laquelle nous arrivions ; l'acide éthylacétylacétique a une fonction plus *acide* que la fonction cétonique.

D'autre part, on ne peut pas ne pas être frappé par les analogies du Tableau suivant :

Phénol ordinaire.

Phénol solide + Na............	$+39{,}1^{Cal}$
Chaleur de neutralisation.......	$+7{,}96$

Acide éthylacétylacétique.

Acide solide + Na....... + 39 à	$+40^{Cal}$ environ
Chaleur de neutralisation.......	$+7{,}32$

et l'on se trouve conduit à un rapprochement qui ne paraît pas impossible.

Les phénols sont, en dernière analyse, des alcools tertiaires, c'est-à-dire dans lesquels OH est directement lié à un carbone. Pourquoi donc leur acidité n'est-elle pas + 28, mais + 39 ? Cela tient-il à ce que la chaîne hexagonale est fermée, ou bien au mode de liaison du carbone hydroxylé ? La première hypothèse ne m'a jamais semblé acceptable ; s'il en était ainsi, l'acide benzoïque serait plus acide que les mono-acides gras, les acides phtaliques seraient aussi plus acides que l'acide oxalique, et c'est plutôt l'inverse que l'expérience montre.

Si l'on admet la seconde hypothèse, on remarque que, comme dans le phénol, le carbone hydroxylé de l'acide éthylacétylacétique est uni d'un côté par une liaison simple, de l'autre par une liaison double, à des radicaux CH, si l'on admet pour ce corps la constitution d'un alcool tertiaire. On peut, en effet, écrire les formules de la manière suivante :

```
        OH
       /
      C
    // \
  HC    CH                    OH
  |     ||                   /
  HC    CH                  C
    \\ /                  /  \\
     CH                 HC    CH
                        ||    |
                        H²    CO — O — C²H⁵
```

Phénol. Acide éthylacétylacétique.

La seule différence essentielle est que dans la seconde formule la chaîne reste ouverte, mais le mode de liaison de C — OH reste le même. Si donc nous admettons que la fonction phénolique est caractérisée moins par la fermeture de la chaîne que par le mode de liaison de C — OH avec les deux CH voisins, nous pouvons dire que l'acide éthylacétylacétique est un phénol.

Cette hypothèse ne me paraît pas devoir être rejetée sans examen ; elle a l'avantage de permettre l'adoption de la formule (II), dont beaucoup de réactions chimiques montrent la vraisemblance.

RECHERCHES SUR LES TUYAUX SONORES;

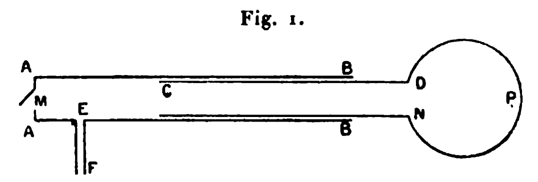
PAR M. NEYRENEUF.

L'emploi du tube à tirage, dont je me suis servi pour la détermination de la vitesse du son dans les vapeurs ([1]), permet de résoudre certaines questions relatives aux tuyaux sonores, questions que je vais examiner, en précisant le mieux possible les résultats acquis.

ACTION DE PARTIES DILATÉES VERS L'EXTRÉMITÉ D'UN TUYAU.

Soit un tube AB (*fig.* 1), muni d'une anche M et d'une

Fig. 1.



tubulure latérale EF propre à l'arrivée de l'air. Soit CD

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 1887.

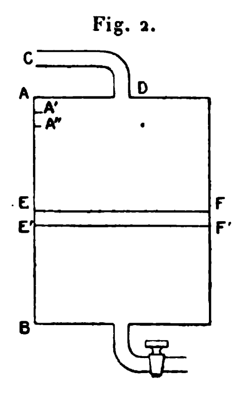
le tube mobile; s'il est fermé en DN par une surface plane résistante, on sait que son déplacement amène successivement la production du son et du silence et que l'intervalle, qui sépare deux retours à l'un ou à l'autre, mesure la longueur d'onde du son de l'anche pour le milieu gazeux employé.

Pour évaluer l'effet d'une dilatation DNP, formant le fond du tuyau, il suffira de déterminer la diminution à donner à BD afin d'obtenir le retour soit au son, soit au silence, établi d'abord pour cette longueur avec un fond plan en DN.

En faisant varier soit le volume de DNP, soit la hauteur du son rendu par l'anche, les résultats obtenus sont des plus complexes et j'ai dû, pour les interpréter, installer une série de recherches plus précises en me servant de dilatations cylindriques.

Disposons, à l'extrémité arrondie du tube CD, un large cylindre de verre AB (*fig.* 2), que l'on peut remplir

Fig. 2.



d'eau ou vider au moyen de la tubulure R. Il sera facile de maintenir le niveau liquide en une région déterminée et de le faire varier aussi peu que l'on voudra en agissant sur le robinet.

Soit, au début, le niveau en AD : disposons le tube

mobile de manière que la longueur totale L corresponde à la fin d'une extinction. Si le niveau vient en A′, pour arriver à la même situation sonore, il ne faut plus qu'une longueur L — a, a représentant l'action de la partie dilatée AA′.

On arrive rapidement, dans ces conditions, à une dilatation limite AA″, au delà de laquelle tout nouveau déplacement ne se traduit par aucune variation du terme correctif de L. Cette indifférence se maintient jusqu'à une assez grande distance EF, puis les variations de L reviennent très nettes, très efficaces, mais ne se maintiennent que pour un faible intervalle EE′. La variation maxima de L dans cette région est sensiblement égale à λ, longueur d'onde du son de l'anche.

Au delà de EE′, l'indifférence reparaît, puis revient une zone active, et ainsi de suite. J'ai pu, avec un tube assez long, obtenir jusqu'à six régions identiques à EE′; leurs intervalles étaient tous égaux à λ.

Ainsi, en laissant de côté la perturbation relative à la dilatation brusque en D, on voit que le mouvement de l'anche ne dépend que de la masse d'air contenue dans le tube à tirage, sauf pour les cas particuliers où la masse consécutive réalise les conditions propres à l'établissement de résonance.

Le mode de recherches par tâtonnements des régions EE′ peut être avantageusement remplacé par le suivant :

Disposons, le niveau de l'eau étant en AD, le tube à tirage dans les conditions de grande sonorité et faisons écouler le liquide très lentement par le robinet R. Le son se continuera pendant un certain temps, puis viendra un intervalle de silence, puis le son reprendra, et ainsi de suite, comme dans la manœuvre directe du tube à tirage. On peut prendre une situation différente, comme point de départ; les positions absolues du silence ne sont plus les mêmes, mais leurs intervalles ne varient pas.

On peut encore opérer en faisant se hausser lentement le niveau de l'eau de B en A ; le son produit s'éteint encore périodiquement.

J'ai fait le plus souvent usage de deux anches dont les longueurs d'onde correspondaient à 15^{cm} et 24^{cm}. Les tubes cylindriques avaient une longueur moyenne de 1^{m}, et pour diamètre,

le n° 1, identique à celui du tube à tirage	...	25^{mm}
n° 2,	...	40
n° 3,	...	55
n° 4,	...	140
n° 5,	...	200
n° 6,	...	400

Les nos 4, 5, 6 représentent des cylindres de zinc, munis latéralement d'une tubulure de verre permettant de voir et de marquer la position du niveau.

Les résultats observés ont été les mêmes avec tous les cylindres. Une réserve est cependant à faire, relative à l'intensité du son. Soit I l'intensité du mouvement vibratoire dans le tube à tirage dont la section est s, $\frac{I}{s}$ représentera l'intensité par unité de surface, qui deviendra, transmise dans un cylindre de section S, $\frac{I}{S}$, en négligeant les pertes possibles à l'origine de la dilatation. La différence $\frac{I}{s} - \frac{I}{S} = I\left(\frac{1}{s} - \frac{1}{S}\right)$ va en augmentant quand croissent I et S.

Il pourra donc arriver si I est grand, produit par un fort courant d'air, ou si S est grand, et mieux encore si ces deux quantités ont en même temps une grande valeur, que les niveaux d'extinction ne soient pas définis par le silence complet. Les minima existent bien toujours, mais leur existence est très difficile à constater, à cause des interférences produites au voisinage de l'oreille par les sons aigus employés.

Il faut donc n'employer que des sons faibles, ou mieux encore, comme je l'ai fait pour les n°s 4, 5, 6, supprimer le tube à tirage et implanter directement l'anche sur chaque cylindre de zinc. L'arrivée de l'eau ou son départ fournira, dans ces conditions, le courant d'air nécessaire.

VIBRATIONS DE MASSES D'AIR DE FORME QUELCONQUE.

On peut, sous cette dernière forme, constater facilement que des modifications de la surface du fond n'amènent dans le phénomène aucune essentielle différence. La distribution régulière des régions du silence se constate toujours, que le cylindre ait son axe vertical ou plus ou moins incliné et que la surface du fond soit bien plane ou rendue irrégulière par des bouchons flottants.

On ne constate aucune modification importante, si l'anche est insérée sur une ouverture pratiquée excentriquement à la base du cylindre.

J'ai étudié, par le même procédé, les vases coniques. Mes déterminations ont été faites avec un cône à paroi de zinc, dont la hauteur était 95^{cm} et la base 54^{cm}.

Deux cas sont ici nettement à distinguer :

1° L'axe du cône est perpendiculaire au fond mobile.

Tout se passe alors comme avec les vases cylindriques. L'anche dont le $\lambda = 15$ donne très régulièrement. Un silence irrégulier avait d'abord été constaté; il était dû à l'action de la paroi vibrante et a disparu lorsque celle-ci a été chargée avec de la terre glaise.

Avec l'anche dont le $\lambda = 24$, les silences successifs se produisent d'une manière moins satisfaisante : les deux premiers sont seuls bien nets, sans doute à cause de la décroissance trop rapide des intensités (*voir* plus haut). Toutes choses égales d'ailleurs, I est plus grand avec l'anche dont la languette est la plus grande.

2° L'axe du cône est incliné.

Avec l'anche dont le $\lambda = 15$, les régions du silence existent en aussi grand nombre que précédemment, mais ne sont plus également espacées. Elles vont en augmentant, en général, de la base au sommet, mais de grosses irrégularités se produisent dont donneront une idée les nombres suivants, obtenus par ascension du liquide :

Intervalle du silence	1	5 cm
»	2	3,2
»	3	12,5
»	4	6
»	5	12
»	6	16

Les mêmes résultats généraux s'obtiennent avec l'anche dont le $\lambda = 24$. J'indiquerai simplement les nombres suivants :

1er	9 cm
2e	7
3e	22
4e	27

obtenus aussi par ascension.

Les longueurs inscrites dans la deuxième colonne des deux Tableaux précédents ont été mesurées parallèlement à l'axe du cône, et cette direction n'est plus celle privilégiée, puisqu'elle donnerait des valeurs 16 et 27, plus grandes que les longueurs d'onde.

Qu'arriverait-il avec un vase de forme quelconque ? Le cas du cône incliné peut nous permettre de le conclure. Les intervalles propres au silence s'observeraient encore, mais leurs distances seraient des plus variables en relation avec les variations mêmes de la forme de la masse vibrante.

PROPAGATION DES ONDES DANS DES MILIEUX IRRÉGULIERS.

Les résultats obtenus avec les larges cylindres inclinés, et, mieux, avec le grand réservoir conique, nous éloi-

gnent de la condition du parallélisme sur laquelle est fondée la théorie des tuyaux sonores. Que se passe-t-il dans un tube cylindrique renfermant de l'air mélangé avec des obstacles solides nombreux répartis d'une manière quelconque?

Au tube à tirage qui nous a déjà servi, j'ai relié successivement les cylindres de verre n°s 1, 2 et 3, après les avoir préalablement remplis avec différentes substances, telles que billes, noyaux, grains de plomb, etc. Avec toutes, le même fait général s'est produit, à savoir une succession d'intervalles équidistants propres au silence, comme si le cylindre ne renfermait que de l'air, seulement avec diminution de la longueur des intervalles égaux.

Les Tableaux suivants résument les résultats moyens obtenus :

Anches dont le $\lambda = 15$.

	Cyl. n° 1.	Cyl. n° 2.	Cyl. n° 3
Grains de plomb n° 0..........	11	»	»
Noyaux de cerises.............	12	12	»
Noyaux de prunes.............	»	13	»
Noyaux de prunes et abricots..	»	»	12,5
Tournure de zinc..............	»	»	11
Fragments de tubes creux......	»	»	10
Fragments de coke............	»	»	10

Anches dont le $\lambda = 25$.

	Cyl. n° 1.	Cyl. n° 2.	Cyl. n° 3.
Grains de plomb..............	17	»	»
Noyaux de cerises.............	20	19	»
Noyaux de prunes.............	»	18	18
Pêches et abricots (noyaux)....	»	»	19
Tournure de zinc..............	»	»	16
Fragments de tubes creux......	»	»	16
Fragments de coke............	»	»	19

Les résultats se présentent, comme on voit, d'une ma-

nière bien nette, eu égard surtout aux différences de tassage relatives aux différents cas.

J'ai essayé encore avec le cylindre n° 3 des tiges de verre pleines de même longueur et serrées dans l'espace intérieur. Elles ont donné 21 et 14 pour les deux anches.

Des tubes de verres creux installés dans les mêmes conditions ont donné 24 pour l'anche la plus grave. Il est difficile, avec l'anche aiguë, d'obtenir un silence bien net et je n'ai pas pu faire de détermination. Ceci provient de l'importance relativement considérable de certaines irrégularités dans les niveaux, qui faisaient que les minima atteints pour les uns ne l'étaient pas pour les autres.

Certaines remarques sont à faire sur ces résultats généraux :

1. Les nombres inscrits dans les Tableaux précédents ne sont pas rigoureusement constants. Malgré l'incertitude relative à la fixation du niveau de l'eau dont la surface est loin d'être plane, on peut constater que la valeur des intervalles dépend de la force du courant d'air et qu'elle varie suivant que l'eau monte ou descend dans les cylindres à noyaux.

Le Tableau suivant donnera une idée des différences observées :

$\lambda = 24$ noyaux de prunes.

En remontant.	En descendant.
17	19

16 par ascension très rapide de l'eau.

$\lambda = 15$ noyaux de prunes.

En remontant.	En descendant.
12	13

Ces différences ne sont pas particulières aux cylindres

à noyaux et on les observe facilement, quand l'air remplit seul les tubes à vibrations, de la manière suivante :

Relions au tube à tirage un tube de verre de grande longueur, de 6^{mm} de diamètre, en communication par l'autre extrémité avec un réservoir à eau. Il sera facile d'avoir un transport rapide du fond, soit dans un sens, soit dans l'autre.

1° Si la vitesse de transport est très grande, l'anche ne chante pas;

2° Pour une vitesse plus modérée, le phénomène des alternatives reparaît, mais les intervalles pourront être de 18^{cm} au lieu de 24^{cm};

3° Avec un écoulement assez lent, on retrouve 24 suivant toute la longueur du tube;

4° Si le fond mobile se déplace en sens inverse, c'est un accroissement au lieu d'une diminution du λ que l'on observe : j'ai pu obtenir ainsi 25.

Nous nous trouvons donc en présence d'un effet, auquel la présence de noyaux ou antres obstacles est étrangère : on peut remarquer seulement que, pour le même écoulement d'eau, la vitesse du transport est beaucoup plus rapide, quand le volume intérieur du cylindre est diminué dans une forte proportion.

2. Il ne peut pas être question ici, pour justifier l'existence de nœuds et de ventres successifs de la composition de mouvements vibratoires parallèles. Ceux-ci suivent sans doute les routes sinueuses laissées libres entre les obstacles et réalisent ainsi le parcours nécessaire aux variations de phases.

Il eût été intéressant de reproduire les expériences avec les gros cylindres nos 4, 5 et 6 pour juger de l'effet de la diffusion latérale. Malheureusement, on n'obtient plus soit avec le coke, soit avec les fragments de tubes de verre remplissant le n° 3 qu'une seule extinction complète suivie de minima trop difficiles à bien préciser, comme je l'ai fait remarquer.

Je rapprocherai ces expériences d'autres déjà anciennes ([1]) faites à propos de la réflexion de rayons sonores parallèles. J'ai montré que l'on peut impunément installer sur le trajet des rayons, soit avant, soit après la réflexion, une épaisse feuille d'ouate. Le foyer ne se trouve pas déplacé sensiblement dans ces conditions et l'intensité est peu altérée.

3. Un mode opératoire plus simple peut être indiqué; et je m'en suis servi avant de faire les recherches plus complètes dont je viens de rendre compte.

Prenons un vase à résonance en relation avec un autre renfermant de l'eau, de manière à faire varier facilement le niveau. Cherchons la longueur L de résonance du son d'un diapason.

Mettons ensuite dans le vase des billes de manière à le remplir jusqu'à 1^{cm} au-dessus du niveau précédent de l'eau; on trouvera alors une longueur $L + a$ de résonance.

Exhaussons le niveau des billes, nous trouverons $L + a + b$.

En continuant, le phénomène change de sens, le niveau reprend une distance L du bord, qui devient $L - c$ quand le vase est à peu près plein de billes. L'expérience réussit bien, surtout avec une éprouvette à dessécher présentant une dilatation au voisinage de son ouverture.

Les deux effets sont dus, le premier à l'irrégularité du fond, et le second au mode de transport irrégulier des ondes.

Indiquons encore, en terminant, une particularité en relation avec le déplacement du fond et le maintien des sons aigus se propageant dans un vase conique. Un entonnoir plongé dans l'eau par sa partie évasée donne des positions très nettes du renforcement, et, si l'on déplace

---

([1]) Voir *Journal de Physique*, année 1887.

très légèrement l'entonnoir, le son n'est plus perçu. En opérant par secousses, il est facile d'imprimer un mouvement de va-et-vient à la surface liquide. On entend alors deux sons, l'un ordinaire et l'autre plus aigu, dont la succession très rapide donne un effet faisant songer à la voix humaine. L'amplitude de l'agitation ne change rien à la hauteur des sons produits qui sont, l'un le son fondamental, et l'autre le premier harmonique du diapason, beaucoup plus élevé et ne pouvant être renforcés exactement par la même longueur, vu le rapport complexe qui les relie.

CONCLUSIONS.

1° La division en nœuds et en ventres de la colonne gazeuse d'un tuyau sonore produisant un harmonique, et la condition de résonance en rapport avec la longueur se retrouvent pour des dilatations cylindriques considérables (40^{cm} de diamètre), même avec des sons aigus ($\lambda = 15^{cm}$).

2° Les mêmes lois et conditions s'appliquent dans la mise en vibration de masses d'air de formes quelconques; seulement les intervalles correspondants ne sont plus égaux.

3° Un tuyau cylindrique rempli de grains de plomb, de billes, de noyaux, etc., se comporte comme un tuyau sonore ordinaire, avec une diminution marquée de la longueur d'onde.

4° Le transport du fond d'un tuyau vers l'ouverture, ou en sens inverse, amène une variation négative ou positive de la longueur d'onde d'un son déterminé.

Caen, le 25 février 1895.

SUR LA PRÉSENCE DE L'ALUMINE DANS LES PLANTES ET SUR SA RÉPARTITION;

PAR MM. BERTHELOT ET G. ANDRÉ.

La proportion de l'alumine dans les végétaux et son existence même ont donné lieu à des contestations : on a même été jusqu'à en nier l'existence. Nos recherches sur la formation des tissus végétaux nous ont conduits à faire sur cette question quelques expériences, dont il paraît utile de publier les résultats. Nous nous sommes attachés à isoler l'alumine *en nature,* après avoir séparé le fer par les moyens connus, et l'acide phosphorique, à l'état de phosphomolybdate.

Voici comment nous procédons, en employant des méthodes connues, mais dont il est utile de préciser la coordination :

1° On incinère avec précaution la plante sèche dans une atmosphère oxydante; on pèse les cendres;

2° Puis on les traite à sec par l'acide azotique étendu, à une douce chaleur, avec un léger coup de feu; on reprend par le même acide, on évapore et l'on filtre, de façon à séparer la *silice.*

3° Le liquide azotique est neutralisé aussi exactement que possible par le carbonate de soude, puis traité par l'hyposulfite de soude à froid et ensuite à l'ébullition (procédé Carnot). Il se précipite du soufre, du phosphate d'alumine et de l'alumine : le fer demeure dissous.

4° On filtre; le précipité est redissous dans l'acide nitrique dilué, puis traité par le molybdate d'ammonium. On sépare le phosphomolybdate, après vingt-quatre heures, et l'on y dose le *phosphore* par les moyens connus.

5° Le liquide molybdique filtré contient l'alumine. On

neutralise exactement par l'ammoniaque, avec addition de sel ammoniac, et l'on chauffe jusqu'à l'ébullition. L'*alumine* se précipite, on la recueille sur un filtre et on la redissout deux fois, avec reprécipitations consécutives par l'ammoniaque; puis on la pèse.

Quant au fer, pour le doser dans le liquide contenant de l'hyposulfite et séparé de l'alumine et de l'acide phosphorique, on le peroxyde par l'acide azotique, on filtre, puis on précipite par l'ammoniaque : ce qui fournit du *peroxyde de fer.*

6° Après cette filtration, on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque, qui fournit la *chaux.*

Voici les résultats :

I. — LUZERNE SEMÉE EN POTS EN MAI 1893, RÉCOLTÉE LE 20 NOVEMBRE. CHEVELU PEU ABONDANT.

On a opéré sur $32^{gr},5$.

Racines nettoyées et lavées avec soin; sur 100 parties.....	Résidu séché à 110°......	$25^{gr},2$	
	Cendres.....	3,030	soit 12,1 p. 100

Les cendres ont offert la composition suivante :

			Pour 100.
Alumine pure.................	0,127	soit	4,19
Peroxyde de fer..............	0,164	»	5,42
Chaux.......................	0,165	»	5.49
Acide phosphorique (P^2O^5) ...	0,166	»	5,54
Silice......................	2,308	»	76,46
Alcalis (par différence)........	0,100	»	3,10
	$3^{gr},030$	»	100,0

L'alumine constituait les 5 millièmes du poids total des racines sèches de cette luzerne.

II. — Autre échantillon de la même plante, récolté le 22 novembre 1893.

Racines. Poids sec...	3gr,7334		
Racines. Cendres....	0,4242	soit	11,4 centièmes des racines.
Alumine..............	0,0178	soit	4,19 » des cendres.
		et	0,48 des racines sèches.

III. — Racines de liseron (convolvulus).

31 janvier 1894 :

Poids sec...	14gr,567	
Cendres....	1,533	soit 10,5 pour 100 des racines sèches,
Alumine ...	0,0596	soit 3,88 centièmes du poids des cendres
		et 0,40 du poids des racines sèches.

IV. — Racines de chiendent.

31 janvier 1894 :

Poids sec...	8gr,873	
Cendres....	0,3893	soit 4,4 pour 100 des racines sèches,
Alumine ...	0,0110	soit 2,82 du poids des cendres
		et 0,12 du poids des racines sèches.

Après avoir étudié les racines, qui devaient, suivant les probabilités, renfermer la plus forte dose d'alumine, nous avons examiné l'extrémité opposée des plantes, c'est-à-dire les feuilles, en opérant à la fois sur une plante annuelle, le lupin, et, sur un arbre, le tilleul. Nous avons opéré sur des feuilles en pleine végétation.

V. — FEUILLES DE LUPIN.

6 juillet 1894 :

Poids sec...	34gr,60		
Cendres....	3,46	soit 10,0	centièmes de feuilles sèches
Alumine ...	0,0130	soit 0,37	centièmes des cendres
		et 0,037	de la feuille sèche (4 dix-millièmes).

VI. — FEUILLES DE TILLEUL.

9 juillet 1894 :

Poids sec...	47gr,6		
Alumine...	0,0012	soit 0,0025	centièmes de la feuille sèche (2 cent-millièmes et demi).

On voit par ces chiffres que l'alumine existe en proportion sensible dans les cendres des plantes annuelles, pourvues de racines abondantes et profondes, telles que la luzerne, le liseron, le chiendent.

Sa proportion y était comparable avec celle des autres bases, dans l'analyse de la luzerne ci-dessus, et elle coexistait avec l'acide phosphorique. Mais l'alumine est arrêtée presque aussitôt après son absorption, ou sa fixation, par les racines. Elle ne parvient aux feuilles qu'en dose minime, et même dans le cas d'un arbre, tel que le tilleul, en dose presque infinitésimale.

L'alumine d'ailleurs, aussi bien que le phosphate d'alumine, peut être maintenue en dissolution, et dès lors absorbée par la plante, en présence des acides citrique, tartrique et congénères.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE SUR L'ABSORPTION DE LA LUMIÈRE PAR LES CRISTAUX;

PAR M. C. CAMICHEL.

INTRODUCTION.

L'absorption d'une vibration lumineuse par un milieu anisotrope coloré varie avec l'orientation de cette vibration par rapport aux axes cristallographiques.

Ce phénomène, connu sous le nom de *pléochroïsme,* a été l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. On a démontré que l'absorption, comme toutes les propriétés physiques, satisfait aux conditions de symétrie cristalline, qu'elle ne dépend que de la direction de la vibration, et ce sont là des faits admis aujourd'hui par tout le monde.

Pour représenter la variation de l'absorption avec l'orientation de la vibration, on a proposé plusieurs théories, que nous indiquerons rapidement.

1° *Théorie de M. H. Becquerel* (1).

Soient A_0 l'amplitude d'une vibration incidente, λ, μ, ν les cosinus directeurs de cette vibration rapportée aux trois axes principaux du cristal; ses composantes suivant les trois axes coordonnés sont

$$A_0\lambda, \quad A_0\mu, \quad A_0\nu.$$

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV; 1888; et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CVIII, p. 894; 1889.

Soient k_1, k_2, k_3 les coefficients d'absorption propres à chacune de ces vibrations; après avoir traversé l'épaisseur z du cristal, elles deviennent

$$A_0\lambda e^{-k_1 z}, \quad A_0\mu e^{-k_2 z}, \quad A_0\nu e^{-k_3 z}.$$

Si nous les recomposons, leur résultante ne sera plus parallèle à la vibration primitive. M. Becquerel admet que la composante de cette résultante parallèle à la vibration primitive est seule efficace.

L'amplitude résultante est donc

$$A = A_0(\lambda^2 e^{-k_1 z} + \mu^2 e^{-k_2 z} + \nu^2 e^{-k_3 z}).$$

M. Becquerel a trouvé que cette formule était d'accord avec l'expérience.

2° *Théorie de l'ellipsoïde d'absorption.*

Par analogie avec les corps isotropes, on peut admettre que l'intensité I_0 d'une vibration simple devient

$$I = I_0 e^{-\alpha z}$$

en traversant l'épaisseur z du cristal.

En admettant, avec M. Mallard [1], que l'absorption est due au travail d'une force résistante, dont la direction varie avec celle de la vibration, on est conduit à représenter α par la formule

$$(1) \qquad \alpha = \alpha_1\lambda^2 + \beta_1\mu^2 + \gamma_1\nu^2.$$

λ, μ, ν sont les cosinus directeurs de la vibration avec trois axes coordonnés rectangulaires; α_1, β_1, γ_1 sont les coefficients d'absorption relatifs aux cas où la lumière

[1] MALLARD, *Cristallographie*, t. II, p. 353, et *Bulletin de la Société minér.* — Voir aussi MASCART, *Optique*, t. II, p. 207.

est polarisée dans les trois plans des yz, des zx et des xy. Le facteur $\sqrt{\alpha}$ est la perpendiculaire, parallèle à la vibration, abaissée du centre sur le plan tangent à l'ellipsoïde

$$\frac{x^2}{\alpha_1}+\frac{y^2}{\beta_1}+\frac{z^2}{\gamma_1}=1,$$

que l'on nomme *ellipsoïde d'absorption;* l'inverse du facteur $\sqrt{\alpha}$ est le rayon vecteur, parallèle à la vibration, de l'ellipsoïde réciproque

$$\alpha_1 x^2+\beta_1 y^2+\gamma_1 z^2=1,$$

que l'on appelle *ellipsoïde inverse d'absorption.*

D'après certains auteurs [Grailich ([1]), par exemple], les ellipsoïdes d'absorption et d'élasticité optique ont les mêmes axes. M. Mallard émet des doutes sur cette coïncidence.

3° *Expériences de MM. Laspeyres et Ramsay.*

D'après M. Laspeyres et M. Ramsay ([2]), l'absorption d'une vibration située dans le plan de symétrie d'un cristal clinorhombique n'est pas symétrique par rapport aux axes principaux d'élasticité optique et les directions de cette vibration correspondant au maxima et au minima d'absorption ne sont pas rectangulaires.

Si les résultats précédents sont exacts, il faut rejeter la théorie de M. Becquerel, celle de l'ellipsoïde d'absorption et toutes les théories qui n'en rendent pas compte.

([1]) GRAILICH, *Krystall. Opt. Unters.*; 1858.

([2]) LASPEYRES, *Zeitsch. f. Krystall.*, t. IV; 1880. — RAMSAY, *Id.*, t. XIII; 1887. — Voir aussi DRUDE, *Zeistch. f. Krystall.*, t. XIII; 1887.

Ce résumé succinct des hypothèses actuelles sur l'absorption de la lumière par les cristaux montre suffisamment que plusieurs points sont à éclaircir, en particulier :

Une seule exponentielle suffit-elle pour représenter les phénomènes?

La théorie de l'ellipsoïde d'absorption est-elle réellement incompatible avec l'expérience?

Telles sont les questions que je me suis proposé de résoudre dans les recherches que je vais exposer. J'y ai ajouté cette question tout à fait fondamentale :

Les équations sont-elles toujours linéaires dans les milieux absorbants? Et je l'ai traitée dès le début.

Comme mes expériences ont porté sur un nombre relativement considérable de cristaux, j'ai pu aborder cette autre question :

Les cristaux naturels, colorés chimiquement (¹) *et colorés artificiellement, suivent-ils les mêmes lois?*

CHAPITRE I.

CHOIX D'UNE MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

Pour mesurer l'absorption de la lumière (²), on se sert de spectrophotomètres; ces appareils peuvent se diviser

(¹) J'appelle corps *colorés chimiquement* les corps tels que le sulfate de cuivre, le ferricyanure de potassium, dans lesquels la coloration est due à la constitution chimique et non à des traces d'impuretés, comme c'est généralement le cas pour les cristaux naturels.

(²) L'étude des radiations calorifiques paraît au premier abord plus facile que celle des radiations lumineuses; mais, pour rendre les mesures précises, il faut faire pénétrer dans les appareils un flux de chaleur considérable, employer par conséquent des *cristaux de grandes dimensions*, généralement *peu homogènes dans toute leur étendue*. Cet inconvénient très grave m'a fait renoncer à l'étude des radiations calorifiques.

en deux catégories bien distinctes, suivant la méthode employée :

1° Les spectrophotomètres à plages contiguës, qu'on amène à l'égalité;

2° Les spectrophotomètres à disparition de franges ([1]).

Ces derniers n'ont guère été employés pour l'étude qui nous occupe : par suite de la persistance des impressions lumineuses sur la rétine, l'œil aperçoit encore les franges alors qu'elles ont complètement disparu, et les mesures, pour peu qu'elles soient nombreuses, deviennent rapidement très fatigantes. D'ailleurs, les appareils, en raison de leur complication, absorbent une grande quantité de lumière : il faut les éclairer avec une source intense, généralement difficile à maintenir constante.

Les spectrophotomètres le plus souvent employés pour l'étude de l'absorption sont ceux de MM. Crova ([2]), Glan ([3]), Vierordt ([4]). Dans ces appareils, la fente du spectroscope est composée de deux parties donnant deux spectres parallèles, placés l'un au-dessus de l'autre et dans lesquels les couleurs de même réfrangibilité sont contiguës. L'intensité du spectre inférieur peut être modifiée dans un rapport déterminé et connu (au moyen d'appareils de polarisation, ou tout simplement en donnant à la

---

([1]) Voir : VIOLLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III; 1884. — TRANNIN, Thèse de doctorat; Lille, 1877. — JAMIN, *Cosmos*, t. X, p. 232; 1857. — WILD, *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 235; t. XCVIII, p. 568 et t. CXXXV, p. 99; 1858-1868, et *Wied. Annalen*, t. XX, p. 452; 1883.

([2]) CROVA, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX, p. 472, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 36, et t. XC, p. 252.

([3]) GLAN, *Wied. Ann.*, t. I, p. 351; 1877.

([4]) VIERORDT, *Die Anwendung des Spectralapparates zur Messung des farbigen Lichtes*; Tüb., 1871. — *Die Anw., etc., zur Photometrie der Absorptionsspectren*; Tüb., 1873.

Voir aussi : PULFRICH, *Wiedmann Annalen*, neue Folge, Bd. XIV; 1882.

fente inférieure une largeur variable). Pour faire une mesure, on amène d'abord les deux spectres à l'égalité dans la région qu'on veut étudier, on place ensuite le cristal contre la fente supérieure et, en atténuant dans un rapport c l'intensité du spectre inférieur, on reproduit l'égalité d'intensité dans la région choisie : le coefficient de transmission de la lame pour cette région du spectre est c.

Les appareils précédents ne se prêtent guère à l'étude des cristaux; ceux-ci doivent être étudiés sous différentes inclinaisons et plongés la plupart du temps dans un liquide pour éviter les pertes de lumière par réflexion ou leur altération à l'air, et il n'y a guère de place devant la fente supérieure pour une cuve et une pince à cristal, munie de mouvements de réglage et de mouvements de rotation.

Le spectrophotomètre de M. Gouy (¹), dans lequel les deux plages contiguës proviennent de deux faisceaux de rayons parallèles sortant de deux collimateurs indépendants, est, au contraire, très commode (²). On place le cristal devant la fente de l'un des collimateurs : l'intensité du faisceau qui traverse l'autre collimateur peut être atténuée dans un rapport déterminé; M. Gouy emploie, à cet effet, deux nicols placés l'un en avant, l'autre en arrière de la fente du collimateur : le premier est mobile au centre d'un cercle divisé. Le déplacement latéral du faisceau lumineux par le nicol mobile est corrigé au moyen d'une lentille excentrée par rapport à l'axe de rotation. Malheureusement, cette correction n'est jamais complète; on n'est jamais sûr d'appliquer la loi de Malus en toute rigueur. Dans le dispositif que j'ai employé, j'ai préféré laisser *les deux nicols immobiles* et *faire tourner, au moyen d'un*

(¹) GOUY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XVIII; 1879.

(²) L'appareil de M. Gouy a également le très grand avantage de donner des plages monochromatiques très étendues.

quartz d'épaisseur variable, le plan de polarisation de la lumière qui sort du premier nicol (1).

DESCRIPTION DE L'APPAREIL EMPLOYÉ.

Une lampe L (*fig.* 1) éclaire la fente f_1 d'un collimateur C_1. Les rayons parallèles sortant du collimateur traversent deux nicols N, N' dont les sections principales sont à angle droit; le deuxième de ces nicols est mobile au centre d'un cercle divisé. Entre les deux nicols et normalement aux rayons se trouve un compensateur (2) Soleil C en quartz droit (constitué par deux prismes de quartz de même angle, placés comme l'indique la figure; l'axe du quartz est parallèle aux rayons lumineux, l'un des prismes est mobile devant l'autre au moyen d'une vis micrométrique munie d'un tambour divisé).

Le compensateur permet de faire tourner d'un angle connu le plan de polarisation d'une couleur déterminée :

---

(1) J'ai essayé deux autres procédés d'atténuation de la lumière, d'abord les verres colorés : je faisais déplacer devant la fente d'un des collimateurs un prisme de verre coloré (par exemple de verre de cobalt) compensé, pour éviter les déviations, par un prisme de même angle en verre blanc; ce procédé très simple est à l'abri de toute critique, si la matière qui constitue le prisme est bien homogène, condition malheureusement très difficile à réaliser. En regardant au microscope des lames minces, taillées dans différentes directions, dans des verres colorés en apparence très homogènes, j'ai vu des stratifications de la matière colorante très probablement dues aux inégalités de température pendant le refroidissement du verre après sa fusion.

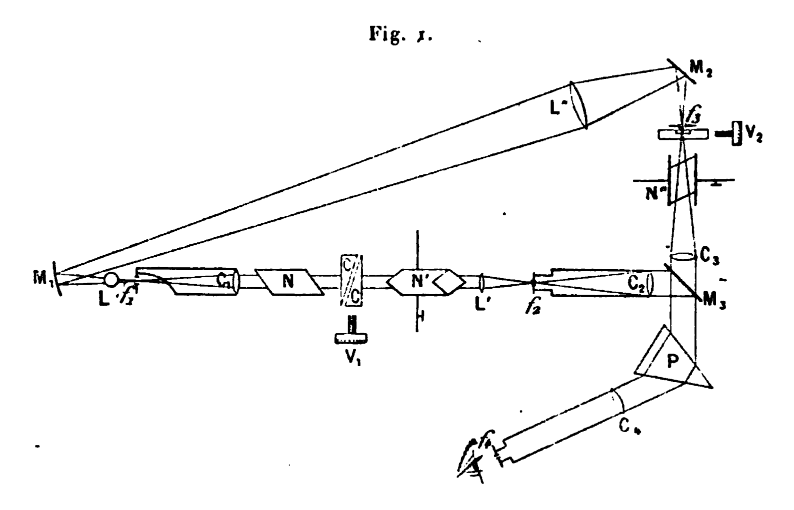
J'ai essayé aussi les disques tournants à secteurs évidés, j'ai vérifié qu'un faisceau lumineux ou calorifique est atténué dans le rapport $\frac{1}{K}$, lorsqu'on interpose sur son trajet un disque tournant, dans lequel on a découpé un secteur d'angle $\frac{2\pi}{K}$. J'ai abandonné cette méthode à cause des trépidations communiquées aux appareils voisins par la rotation des disques.

Le procédé de l'*œil de chat* est évidemment inapplicable à l'appareil de M. Gouy.

(2) Ce compensateur a été taillé par M. J. Werlein.

lorsque l'angle de rotation est $\frac{\pi}{2}$, l'intensité de la couleur correspondant à la sortie du nicol N' est maxima; soit I cette intensité. L'angle de rotation du plan de polarisation devenant α, l'intensité de la couleur correspondant à la sortie du nicol N' devient $I \sin^2 \alpha$.

Fig. 1.



Après le nicol N' se trouve une lentille L' qui concentre les rayons lumineux sur la fente f_2 d'un collimateur C_2.

Un autre faisceau de rayons émanés de la lampe L se réfléchit sur un miroir concave M_1, traverse une lentille convexe L'', tombe sur un miroir M_2 et forme sur la fente f_3 d'un collimateur C_3 une image réelle de la flamme de la lampe L.

Le cristal absorbant est placé entre f_3 et C_3 dans une cuve renfermant un liquide d'indice convenable. Cette cuve est posée sur le chariot d'une vis micrométrique. Derrière le cristal se trouve en N'' un nicol mobile au centre d'un cercle divisé. En tournant la vis micrométrique V_2, on amène le cristal en regard de la fente f_3.

Devant l'objectif du collimateur C_3 se trouve une glace

M_3 argentée sur la moitié de l'une de ses faces; la ligne l qui limite l'argenture est horizontale. Sur cette glace se réfléchissent les rayons sortis du collimateur C_2 dont l'axe rencontre la ligne l au même point que l'axe de C_3. La position du miroir M_3 est telle qu'un rayon qui suivrait l'axe de C_2 se réfléchirait sur le miroir suivant le prolongement de l'axe de C_3. Les rayons parallèles sortant du collimateur C_3, et ceux qui proviennent du collimateur C_2 et se sont réfléchis sur le miroir M_3, traversent un prisme de flint P et tombent sur une lentille C_4, munie dans son plan focal d'une fente f_4. D'après ce que nous venons de dire, lorsque les fentes f_2, f_3 sont éclairées, on a dans le plan focal de la lentille C_4 deux spectres en coïncidence : l'un provient du collimateur C_2, l'autre du collimateur C_3. Ces deux spectres viennent se peindre dans le plan focal de la lunette C_4 sur un écran percé d'une fente f_4 parallèle aux arêtes du prisme P et aux fentes f_2, f_3 des deux collimateurs.

La lunette C_4 n'a pas d'oculaire, on met l'œil derrière la fente f_4 et, par une accommodation convenable, on voit à travers l'objectif C_4 deux demi-cercles lumineux de même couleur : le demi-cercle supérieur est la moitié supérieure de l'objectif de C_2 réfléchie par l'argenture de la glace M_3; le demi-cercle inférieur est la superposition de la moitié inférieure de l'objectif de C_3 vue directement et de la moitié inférieure de C_2 réfléchie sur le verre de la glace M_3.

On peut amener les deux demi-cercles au même éclat en modifiant, au moyen du compensateur, l'intensité du faisceau qui tombe dans le collimateur C_2. Lorsque l'égalité des deux plages est obtenue, la ligne de démarcation disparaît *complètement*.

La fente f_4 a un demi-millimètre de hauteur et au plus un quart de millimètre de largeur; par suite, tous les rayons sortant de la lunette C_4 pénètrent dans l'œil, et

l'éclat des deux plages contiguës ne dépend pas de la position de la tête de l'observateur. Ce dispositif a un très grand avantage : il permet d'*étudier des cristaux de très petites dimensions;* le cristal est placé devant la fente f_3, à une très petite distance de cette fente, et la région du cristal utilisée est l'image de la fente f_4 donnée par les lentilles C_4 et C_3 ; cette image a pour superficie une fraction de millimètre carré [1].

MARCHE A SUIVRE POUR DÉTERMINER UN COEFFICIENT D'ABSORPTION.

Si l'on veut déterminer le coefficient d'absorption d'un cristal, pour la lumière jaune du sodium par exemple, on fixe la lunette C_4 de façon que la raie jaune du sodium se forme exactement sur la fente f_4.

On place devant la fente f_3 la partie de la cuve qui ne contient pas le cristal et, en tournant la vis V_1 qui fait varier l'épaisseur du compensateur, on amène à la même intensité les deux demi-cercles jaunes vus à travers la fente f_4.

Soit α la rotation imprimée aux vibrations jaunes par le compensateur dans sa position actuelle. Soient c et C les coefficients de réflexion du verre et de l'argent pour un angle d'incidence moitié de l'angle des axes de C_2 et de C_3. L'intensité de la plage lumineuse supérieure est $\mathrm{CI}\sin^2\alpha$, I désignant l'intensité maxima de la lumière qui sort du collimateur C_2. Soit I' l'intensité de la lumière qui sort du collimateur C_3, l'intensité de la plage inférieure est $\mathrm{I'} + c\mathrm{I}\sin^2\alpha$ et l'on a

$$\mathrm{CI}\sin^2\alpha = \mathrm{I'} + c\,\mathrm{I}\sin^2\alpha.$$

[1] Les cristaux ne sont généralement réellement homogènes que dans une très faible étendue; il est donc indispensable de n'étudier que des régions très limitées.

En tournant la vis V_2, on amène la région intéressante du cristal devant la fente f_3 ; pour réaliser l'égalité des deux demi-cercles lumineux, il faut donner au compensateur C une nouvelle épaisseur, à laquelle correspond un nouvel angle α' de rotation des vibrations jaunes. Si k désigne le coefficient de transmission de la matière absorbante pour les rayons jaunes, on a la deuxième égalité

$$CI \sin^2\alpha' = kI' + cI \sin^2\alpha';$$

d'où

$$k = \frac{\sin^2\alpha'}{\sin^2\alpha},$$

en admettant que les intensités I et I' sont restées constantes ou, du moins, qu'elles ont varié dans le même rapport.

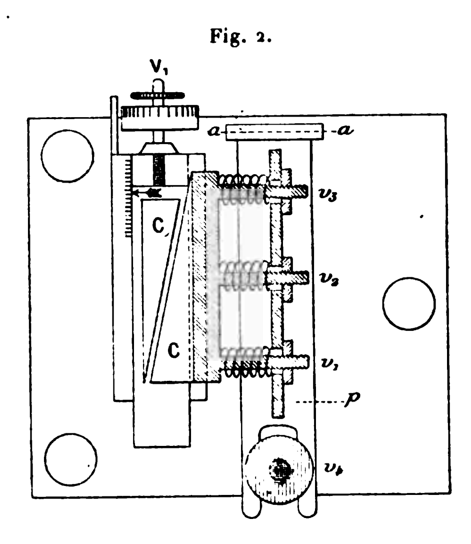
J'ai employé comme source lumineuse une lampe à pétrole ordinaire à *verre cylindrique*, afin d'éclairer uniformément les objectifs des collimateurs et d'avoir des plages uniformes. On obtient très facilement une flamme bien régulière et bien constante en donnant au verre cylindrique une hauteur égale à cinq ou six fois son diamètre.

RÉGLAGE ET GRADUATION DU COMPENSATEUR.

Le compensateur se compose de deux prismes en quartz (voir *fig.* 2) : l'un d'eux est fixé sur le chariot d'une vis micrométrique V_1, munie d'un tambour divisé ; l'autre est relié, par l'intermédiaire de trois vis de réglage v_1, v_2, v_3, à une pièce métallique p mobile autour d'une charnière aa perpendiculaire aux grandes faces des prismes. Ce mouvement de rotation s'effectue en tournant l'écrou v_4 ; un ressort antagoniste appuie constamment l'extrémité de la pièce métallique p contre l'écrou v_4. La vis v_4, la charnière a et le chariot micrométrique sont fixés sur un plan très lourd supporté par trois vis calantes.

On amène d'abord au parallélisme les deux faces opposées des deux prismes en agissant sur les vis v_1, v_2, v_3,

Fig. 2.



puis on réalise le parallélisme des faces en regard par une simple rotation du second prisme autour de l'axe *a*.

GRADUATION (voir *fig.* 1 et 3).

On enlève le compensateur, la lentille L' est remplacée par un prisme à réflexion totale T, qui renvoie les rayons sortis du nicol N' dans un viseur *l*.

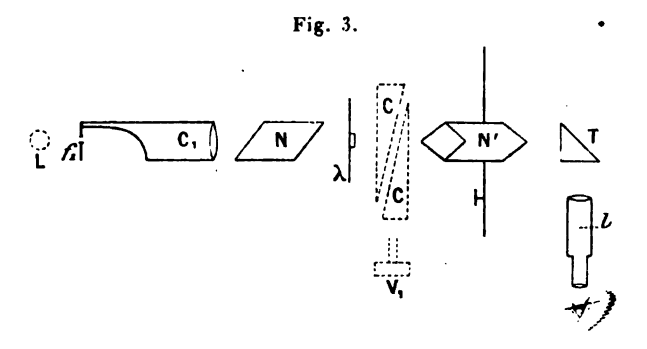
La fente f_1 est éclairée avec une lumière très vive, et l'on tourne le nicol N' jusqu'à l'extinction complète.

La position du nicol N' correspondant à l'extinction est ainsi déterminée à une minute près. On place tout près du nicol N la lame demi-circulaire demi-onde du saccharimètre Laurent. La fente f_1 est éclairée avec la lumière jaune du sodium et, en visant la lame demi-onde à travers la lunette *l*, on voit deux plages d'intensités différentes. En tournant le nicol N', on les amène à l'égalité et on lit

la position n du zéro du vernier de l'alidade entraînée par le nicol N'.

Le compensateur qui vient d'être réglé est placé normalement aux rayons sortis du collimateur C_1 ; on produit l'égalité des deux plages (de la lame demi-onde) pour

Fig. 3.



diverses épaisseurs du compensateur; les positions correspondantes de l'alidade du nicol N' sur son cercle divisé étant $n_1, n_2, n_3, \ldots$, les rotations correspondantes sont $n_1 - n, n_2 - n, n_3 - n, \ldots$.

La graduation terminée, on enlève la lame demi-onde, et l'on ramène le nicol N' dans la position qui correspond à l'extinction. Voici un exemple de graduation du compensateur :

GRADUATION DU COMPENSATEUR.

Lumière jaune du sodium. — Température : 18°.

		Lectures faites sur le cercle C'.
		° '
Pas de compensateur.......	n	+ 136 58
		— 43 2

Compensateur. Divisions du tambour de la vis [1] micrométrique.	Positions de l'index du chariot.			° ′
30	6,0..........	n_1	+	118 47
			—	61 13
30	10,0..........	n_2	+	109 40
			—	70 20
30	15,0..........	n_3	+	98 9
			—	81 51
30	20,0..........	n_4	+	86 28
			—	93 32
30	25,0..........	n_5	+	74 55
			—	105 5

Tableau résumant la graduation.

Lumière jaune du sodium.	Extinction des nicols...	
		— 30° 57′
		+ 149 3

Compensateur T. Divisions du tambour de la vis micrométrique V.	Compensateur I. Positions de l'index du chariot.	Rotations correspondantes $n_k - n$.	Variation de la rotation correspondant à un tour complet de la vis micrométrique.	
		° ′	° ′	entre
30	6	18 11	2 17	6 et 10
30	10	27 18	3 18	10 et 15
30	15	38 49	2 20	15 et 20
30	20	50 30	2 19	23 et 30
30	25	62 3		

La dispersion de la polarisation rotatoire du quartz

(1) Le tambour est divisé en cinquante parties : lorsque l'index du chariot est en regard d'une division de la règle, l'index du tambour de la vis micrométrique est en regard de la division 30 de ce tambour.

étant bien connue, nous pourrons déduire du tableau précédent la graduation du compensateur pour n'importe quelle longueur d'onde. Nous aurons, par exemple, pour la raie rouge du lithium le Tableau suivant :

Graduation du compensateur pour la raie rouge du lithium.

Compensateur T. Divisions du tambour de la vis micrométrique.	Compensateur I. Positions de l'index du chariot.	Rotations correspondantes $n_k - n$.	Variation de la rotation correspondant à un tour complet de la vis micrométrique.	
30	6	101° 38'		
			1° 43'	entre 6 et 10
30	10	108 31		
			1 45	10 et 15
30	15	117 14		
			1 46	15 et 20
30	20	126 4		
			1 45	20 et 25
30	25	134 48		

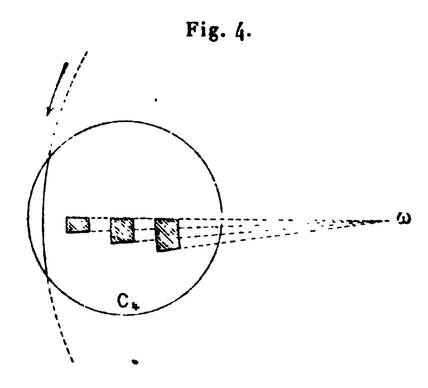
Graduation du compensateur pour la raie verte du thallium.

Compensateur T. Divisions du tambour de la vis micrométrique.	Compensateur I. Positions de l'index du chariot.	Rotations correspondantes $n_k - n$.	Variation de la rotation correspondant à un tour complet de la vis micrométrique.	
30	6	57° 54'		
			2° 47'	entre 6 et 10
30	10	46 45		
			2 49	10 et 15
30	15	32 40		
			2 51	15 et 20
30	20	18 23		
			2 49	20 et 25
30	25	4 16		

DÉTERMINATION DE LA SENSIBILITÉ DE L'APPAREIL (voir *fig.* 4).

La précision de l'appareil photométrique qui vient d'être décrit est limitée seulement par la sensibilité de l'œil. Pour déterminer cette sensibilité et rechercher les meilleures conditions d'expérience, on peut employer

Fig. 4.



la méthode suivante : sur un disque de verre mobile autour d'un axe horizontal ω normal à son plan et à des distances croissantes du centre, on a collé des petits morceaux de papier noir limités par deux circonférences concentriques et deux rayons faisant entre eux des angles

$$\frac{2\pi}{50},\ \frac{2\pi}{75},\ \frac{2\pi}{100},\ \frac{2\pi}{125},\ \frac{2\pi}{150},\ \frac{2\pi}{175},\ \frac{2\pi}{200}.$$

On place ce disque devant la lentille C_4, de façon que les morceaux de papier se détachent en noir sur la plage supérieure provenant du collimateur C_2; on fait tourner le disque d'un mouvement de rotation rapide, et il suffit de déterminer quel est le morceau de papier d'angle maximum qui ne donne, au moment de la rotation, aucune ombre sensible sur la plage éclairée.

Ce procédé se prête merveilleusement à l'étude de la

sensibilité de l'œil pour les différentes radiations et de la variation de cette sensibilité avec l'intensité de la lumière. J'ai observé que l'œil reposé dans l'obscurité a sa sensibilité maxima pour les radiations voisines de la raie D. L'œil peut apprécier, dans cette région du spectre et dans les régions voisines, une différence d'intensité égale à $\frac{1}{150}$ environ.

Pour faire de bonnes mesures photométriques, l'opérateur doit se trouver dans l'obscurité la plus complète (toutes les sources de lumière doivent être cachées par des écrans); il ne doit pas fixer longtemps les plages lumineuses qu'il amène à l'égalité : dès que celle-ci lui paraît réalisée, il doit fermer l'œil pendant quelques secondes, puis l'ouvrir brusquement et, dans ces conditions, les différences d'intensité les plus faibles sont appréciables ([1]).

Le dispositif que je viens de décrire m'a permis de faire quelques observations, qui peuvent être utiles en photométrie.

Les couleurs les plus réfrangibles fatiguent l'œil beaucoup moins que les radiations de longueur d'onde plus considérable.

Un œil fatigué par des mesures dans le rouge, et n'y distinguant plus qu'une différence d'intensité supérieure au vingtième, est encore très sensible pour les radiations vertes; il y distingue une différence d'intensité égale à $\frac{1}{75}$.

Lorsqu'on étudie la sensibilité de l'œil pour des intensités croissantes à partir de zéro, on constate que la sensibilité de l'œil augmente d'abord, atteint un maximum, puis décroît; ce maximum a lieu pour des in-

([1]) Voir LAGARDE, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IV, p. 1885.

tensités d'autant plus considérables que l'œil est plus fatigué.

EXEMPLE D'UNE DÉTERMINATION DE COEFFICIENT D'ABSORPTION.

Pour donner une idée de l'approximation des mesures, je transcris la détermination d'un coefficient de transmission K, faite avec des intensités diverses.

Lumière jaune du sodium.

Le corps étudié est une tourmaline parallèle à l'axe.

Nos des expériences.	α. Compensateur Tambour.	Index du chariot.	α =	α'. Compensateur Tambour.	Index du chariot.	α' =	Valeurs de $\log \frac{\sin\alpha'}{\sin\alpha} = \frac{\log K}{2}$.
I....	17	16,7	42° 41'	12	7,6	21° 57'	— 0,2585
II...	23	21,9	54 48	17	9,7	26 42	— 0,2597
III..	10	22,8	56 32	31	10,0	27 21	— 0,2590
IV..	11	24,6	61 8	15	10,7	28 55	— 0,2579

Les divers nombres trouvés pour $\frac{1}{2}\log k$ concordent à plus du $\frac{1}{100}$. D'ailleurs l'intensité de la lumière employée a augmenté graduellement de l'expérience I à l'expérience IV, et les nombres trouvés ne paraissent suivre aucune loi régulière, ce qui montre que la méthode n'est pas entachée d'une erreur systématique.

Les nombres du Tableau précédent résultent de moyennes : pour donner une idée de la sensibilité de la méthode, je copie les nombres qui ont fourni ces moyennes.

La matière absorbante est placée devant la fente f_2.	On place devant la fente f_1 une portion de la cuve qui ne contient pas la matière absorbante.

I.

Compensateur. Index.	Tambour.	
16,7	15	1re expérience.
16,7	18	

Compensateur. Index.	Tambour.	
7,6	10	2e expérience.
7,6	10	
7,7	15	

Compensateur. Index.	Tambour.	
16,7	18	3e expérience.
16,7	17	

II.

Compensateur. Index.	Tambour.	
21,8	20	1re expérience.
21,9	24	

Compensateur. Index.	Tambour.	
9,7	15	2e expérience.
9,7	18	
9,7	18	

Compensateur. Index.	Tambour.	
21,9	23	3e expérience.
21,8	22	

Comme on le voit, les expériences sont alternées; on amène les plages à l'égalité :

1° Lorsque la matière absorbante est devant la fente f_3 ;

2° En plaçant devant la fente f_3 une portion de la cuve vide ;

3° En remettant la matière absorbante devant la fente f_3.

On croise les expériences afin de vérifier que la lampe n'a pas varié d'intensité pendant la durée des mesures.

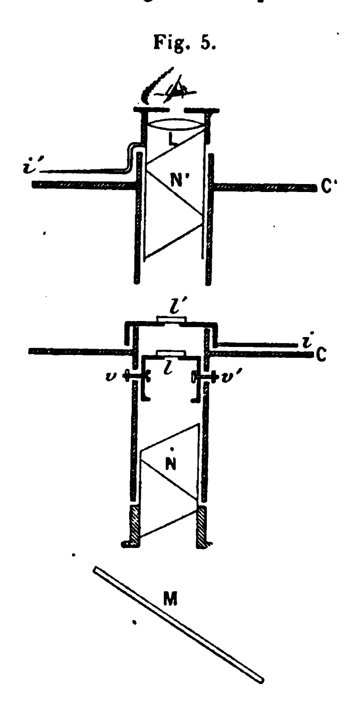
Les nombres précédents montrent que les diverses déterminations d'égalité d'intensité concordent généralement à 5 divisions près du tambour de la vis micrométrique du compensateur. Or une rotation de 5 divisions

de ce tambour correspond à une rotation du plan de polarisation de 0° 14′; les angles α et α' sont donc déterminés environ à 14′ près, pour les radiations jaunes.

EXPÉRIENCES DE CONTROLE.

1° *Étude du compensateur*. — Il est indispensable de vérifier que le compensateur ne polarise pas elliptiquement la lumière sortie du premier nicol N. On fait pour cela l'expérience suivante : des rayons parallèles, monochromatiques et polarisés rectilignement par un nicol traversent

Fig. 5.



normalement le compensateur Soleil et tombent sur un compensateur de Babinet suivi d'un nicol analyseur; on constate que la frange noire, correspondant au rétablissement de la vibration rectiligne, reste bien immobile

lorsqu'on fait varier l'épaisseur du compensateur Soleil. Comme l'appareil permet d'apprécier un déplacement de la frange noire correspondant à $\frac{1}{200}$ de longueur d'onde, on peut conclure de cette expérience que la différence de phase des deux composantes de la vibration elliptique qui sort du composateur est certainement inférieure à $\frac{1}{200}$ de longueur d'onde.

2° *Photomètre à lame demi-onde.* — On peut contrôler les résultats fournis par le spectrophotomètre à compensateur par des mesures faites d'une façon tout à fait différente. Un appareil très simple permet de mesurer pour la lumière jaune du sodium la différence des coefficients d'absorption des deux vibrations qui traversent une lame cristalline en conservant leurs directions. Il se compose d'un nicol N (voir *fig.* 5), au-dessus duquel on place la lame demi-onde demi-circulaire du saccharimètre Laurent; des boutons ν, ν' permettent de faire tourner cette lame et de l'orienter convenablement. Au-dessus de la lame demi-onde, se trouve une bonnette munie d'un index i mobile sur un cercle divisé C; cette bonnette porte la lame cristalline l'. On regarde la lame demi-onde avec une loupe L : entre cette loupe et la lame cristalline se trouve l'analyseur N′ mobile au centre d'un cercle divisé et entraînant dans son mouvement un index i'.

Réglage. — L'appareil est éclairé par la lumière jaune du sodium. On commence par enlever la lame demi-onde l et la lame cristalline l', on amène l'index i' de l'analyseur au zéro, et l'on met le polarisateur à l'extinction avec l'analyseur. La lame cristalline est placée au centre de son cercle divisé, ses sections principales sont amenées en coïncidence avec celles des nicols. On note la position p de l'index i. On tourne l'analyseur de 90° et on enlève la bonnette qui porte la lame cristalline. Cela fait, on introduit dans l'appareil la lame demi-onde et on l'oriente de façon que sa section principale soit à 45° de la section

principale du polariseur (la lumière jaune qui sort de la lame demi-onde est alors éteinte par l'analyseur). On fixe la lame demi-onde dans cette position au moyen des vis ν et ν'. L'appareil est réglé.

Pour faire une mesure, on regarde la lame demi-onde à travers la loupe L et en tournant l'analyseur on amène les plages à l'égalité; l'index i' de l'analyseur se trouve alors à la division α du cercle C'.

On remet le cristal, l'index i étant dans la position p (une des sections principales de la lame cristalline coïncide donc avec celle du nicol polariseur). L'égalité des deux plages jaunes n'a pas lieu; on la rétablit en tournant l'analyseur : l'index i' se trouve alors à la division α'.

Soient I et I' les intensités des deux moitiés de la lame demi-onde, avant l'interposition du cristal, on a

$$I\cos^2\alpha = I'\sin^2\alpha.$$

Soit z l'épaisseur du cristal, m_1 et m_2 ses coefficients d'absorption pour les vibrations situées dans les sections principales, on a

$$I e^{-m_1 z}\cos^2\alpha' = I' e^{-m_2 z}\sin^2\alpha',$$

d'où

$$e^{z(m_2-m_1)} = \frac{\tang\alpha'}{\tang\alpha}.$$

Exemple d'une expérience de contrôle :

Cristal de ferricyanure de potassium, taillé parallèlement au plan de symétrie.

Le spectrophotomètre à lame demi-onde donne

$$\alpha = 45^\circ, \qquad \alpha' = 52^\circ 30';$$

le spectrophotomètre à compensateur donne

	Compensateur			
	Index.	Tambour.		
1re vibration principale	18,5	25	d'où	$\frac{\log k_1}{2} = \log\frac{\sin 36^\circ 6}{\sin 28^\circ 26'}$,
	14,8	18		

	Compensateur	
	Index.	Tambour.
2e vibration principale	9,5	6
	10,5	6

d'où $\frac{\log k_2}{2} = \log \frac{\sin 47^\circ 35'}{\sin 26^\circ 12'}$;

on en déduit

$$e^{z(m_2-m_1)} = \text{tang}^2 52^\circ 15'.$$

Les valeurs de $\alpha' = 52^\circ 30'$ (premier appareil) et $52^\circ 15$ (deuxième appareil) sont très suffisamment concordantes.

3° Vérification de l'appareil au moyen d'une dissolution colorée étudiée sous trois épaisseurs différentes. On mesure, avec le spectrophotomètre à compensateur, l'absorption d'une même dissolution de sulfate de cobalt, sous trois épaisseurs différentes :

$$z_1 = 10^{mm},0, \quad z_2 = 25^{mm},4, \quad z_3 = 29^{mm},7;$$

on trouve, si l'on désigne par Iz et $I'z$ les intensités incidente et émergente lorsque l'épaisseur traversée est z :

$$\frac{1}{2} \log \frac{I'z_1}{Iz_1} = -0,14593,$$

$$\frac{1}{2} \log \frac{I'z_2}{Iz_2} = -0,27336,$$

$$\frac{1}{2} \log \frac{I'z_3}{Iz_3} = -0,308125.$$

Si en outre α désigne le coefficient d'absorption de la dissolution pour la couleur considérée (lumière jaune du sodium) et si k représente un facteur dépendant des diverses réflexions, on a

$$\log \frac{I'z_1}{Iz_1} = \log k - \alpha \log e \times 10,$$

$$\log \frac{I'z_2}{Iz_1} = \log k - \alpha \log e \times 25,4,$$

$$\log \frac{I'z_3}{Iz_3} = \log k - \alpha \log e \times 29,7.$$

Ces trois équations donnent deux valeurs pour $\alpha \log e$:

$$0,1049 \quad \text{et} \quad 0,1069$$

qui diffèrent de $\frac{1}{50}$; cette différence est parfaitement compatible avec les erreurs expérimentales accidentelles, puisque les quantités $\log \frac{I' z_1}{I z_1}$, $\log \frac{I' z_2}{I z_2}$ et $\log \frac{I' z_3}{I z_3}$ peuvent être entachées d'une erreur voisine de $\frac{1}{100}$.

Nous pouvons donc conclure des trois séries d'expériences de contrôle que nous venons d'indiquer que l'appareil photométrique employé ne comporte pas d'erreur systématique ; la précision des mesures est limitée seulement par la sensibilité de l'œil; elle le sera aussi, dans les expériences que nous allons décrire, par les imperfections des cristaux.

CHAPITRE II.

ÉTUDE DES CRISTAUX ABSORBANTS UNIAXES ET BIAXES, TAILLÉS DANS DIFFÉRENTES DIRECTIONS ET TRAVERSÉS PAR DE LA LUMIÈRE NORMALE POLARISÉE RECTILIGNEMENT.

L'appareil employé est le spectrophotomètre à compensateur. Le cristal (¹) *l* est fixé sur une bonnette *b* munie d'un index *i*, mobile sur un cercle divisé; en avant du

---

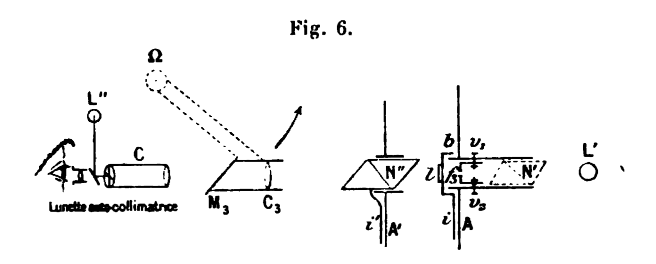
(¹) Dès que le cristal est un peu épais, son interposition entre la fente f_1 et la lentille C_1 modifie assez la distance focale de celle-ci pour faire disparaître l'uniformité de coloration de la plage inférieure du spectrophotomètre.

On évite cet inconvénient en employant deux cuves fermées par des glaces parallèles et portées par des bonnettes pareilles à *b*; l'une de ces cuves contient un liquide de même indice que le cristal, l'autre contient, outre ce liquide, le cristal lui-même qui est appuyé contre l'une des glaces par des ressorts plats. Les deux cuves ont même épaisseur.

Ce dispositif a l'avantage d'éviter les pertes de lumière par réflexion et de protéger le cristal contre l'action de l'air.

cristal se trouve la fente f_3 du collimateur C_3. Cette fente peut être orientée convenablement au moyen des vis v_1, v_2. Un nicol N″ placé entre la fente f_3 et la lentille C_3 analyse la lumière qui sort du cristal; ce nicol est mobile au centre d'un cercle divisé A′ et il entraîne dans son

Fig. 6.



mouvement un index i'. L'appareil que nous venons de décrire (comprenant le cercle divisé du nicol N″, la fente f_3 et la bonnette b) est supporté par un pied à vis calantes V indépendant du collimateur C_3. La fente f_3 est directement éclairée par une lampe L′ à verre cylindrique.

Pour régler le cristal, on enlève le prisme dispersif P, on vise ensuite la fente f_3 avec une lentille auto-collimatrice C éclairée latéralement par une lampe L″. Le tube qui porte l'objectif C_3 et le demi-miroir M_3 peut tourner sur la plate-forme du prisme P autour d'un axe Ω; on écarte la lentille C_3 et on agit sur les vis calantes V jusqu'à ce que le cristal soit normal à l'axe optique de la lentille auto-collimatrice. Le tube qui porte M_3 et C_3 est ramené dans sa position primitive : le cristal est alors normal à l'axe du collimateur C_3.

Les sections principales de la lame sont faciles à fixer : N″ est mis au zéro, la bonnette b qui supporte le cristal est enlevée; on place en N′ devant la fente f_3 un nicol qu'on croise avec N″. La bonnette supportant le cristal est replacée devant f_3 dans une position telle que l'extinction

persiste; une des sections de la lame coïncide alors avec celle du nicol N″.

On enlève le nicol N′ ainsi que la lunette auto-collimatrice, on replace le prisme P sur sa plate-forme : l'appareil est complètement réglé.

On fait tourner le nicol N″ d'un angle ω à partir du zéro du cercle A′. La lumière naturelle [1] d'intensité I_0 qui tombe sur la lame peut être considérée comme résultant de la composition de deux vibrations indépendantes, chacune d'intensité $\frac{I_0}{2}$, respectivement parallèles aux sections principales de la lame. Après son passage à travers le cristal, la première vibration a une intensité $\frac{I_0}{2} \times a^2$, la deuxième une intensité $\frac{I_0}{2} \times b^2$; ces deux vibrations tombent sur le nicol N″ dont la section principale fait un angle ω avec la première d'entre elles; dans ces conditions l'intensité de la lumière à la sortie du nicol N″ est

$$I = \frac{I_0}{2}(a^2 \cos^2\omega + b^2 \sin^2\omega).$$

Si les deux vibrations *ne s'influencent pas mutuellement pendant leur passage à travers le cristal*, a^2 et b^2 doivent être constants : c'est ce que l'expérience vérifie [2].

Voici quelques nombres.

---

[1] La lumière d'une lampe à pétrole à *verre cylindrique* ne présente pas de trace de polarisation, comme on peut s'en assurer au polariscope.

[2] Au lieu de faire tourner le nicol N″, ce qui nécessite, à chaque nouvelle rotation, un nouveau réglage du miroir M_{ii}, on pourrait faire tourner la lame et laisser N″ immobile; ce procédé est défectueux si la lame n'est pas très pure : il vaut mieux utiliser constamment la même partie du cristal.

Expériences sur une tourmaline verte parallèle à l'axe.
Lumière jaune du sodium.

1. Vibration extraordinaire : $\omega = 0°$.

Compensateur.				
Tambour.	Index.			
30	22	$\alpha = 55°4'$	$\log\frac{I}{I_0} = -0{,}39374$,	$\frac{I}{I_0} = 0{,}4039$.
24	11,8	$\alpha' = 31°24'$		

2. Vibration à 30° de l'axe : $\omega = 30°$.

Compensateur.				
Tambour.	Index.			
35	21,2	$\alpha = 52°46'$	$\log\frac{I}{I_0} = -0{,}51678$,	$\frac{I}{I_0} = 0{,}3043$.
10	9,8	$\alpha' = 26°\ 3'$		

3. Vibration à 45° de l'axe : $\omega = 45°$.

Compensateur.				
Tambour.	Index.			
5	21,5	$\alpha = 53°41'$	$\log\frac{I}{I_0} = -0{,}68940$,	$\frac{I}{I_0} = 0{,}2045$;
8	7,6	$\alpha' = 21°22'$		

en appliquant la formule

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2}(a^2\cos^2\omega + b^2\sin^2\omega),$$

on trouve

$$\left.\begin{aligned} \frac{a^2}{2} &= 0{,}4039 \\ \frac{a^2+b^2}{4} &= 0{,}2045 \\ \frac{3a^2+b^2}{8} &= 0{,}3043 \end{aligned}\right\} \quad \text{d'où} \quad \left\{\begin{aligned} \frac{b^2}{2} &= 0{,}0051, \\ \frac{b^2}{2} &= 0{,}0055. \end{aligned}\right.$$

Les deux valeurs trouvées pour $\frac{b^2}{2}$ (coefficient de transmission du rayon ordinaire) concordent très suffisamment puisqu'elles diffèrent de moins de 0,002.

4. Pour une vibration à 20° de l'axe ($\omega = 20°$) on trouve :

Compensateur.		
Tambour.	Index	
40	11	$\alpha' = 29°51'$, $\alpha = 55°51'$; $\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,22082.$
0	22,4	

d'où

$$\frac{I}{I_0} = 0,3617.$$

Si l'on calcule la valeur de $\frac{I}{I_0}$ correspondant à $\omega = 20°$, en prenant

$$\frac{a^2}{2} = 0,4039, \qquad \frac{b^2}{2} = 0,0050,$$

on trouve

$$\frac{I}{I_0} = 0,357,$$

valeur qui diffère de $\frac{1}{72}$ de celle qu'on a observée directement.

Autre exemple. — *Tourmaline claire, plongée dans le sulfure de carbone : on a pu mesurer l'absorption des deux rayons ordinaire et extraordinaire.*

Rayon ordinaire :

Compensateur.		
Tambour.	Index.	
11	23,6	$\alpha = 58°17'$, $\alpha' = 18°30'$; $\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,42828$, $\frac{I}{I_0} = 0,1392.$
48	6,3	

Rayon extraordinaire :

Compensateur.		
Tambour.	Index.	
15	21,6	$\alpha' = 41°41'$, $\alpha = 53°54'$; $\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,08458$, $\frac{I}{I_0} = 0,6773.$
1	16,3	

Vibration inclinée à 45° sur la vibration ordinaire :

Compensateur.		
Tambour.	Index.	
20	14,8	$\alpha = 37°54'$
46	8,3	$\alpha' = 23°\ 0'$

$$\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,19949, \qquad \frac{I}{I_0} = 0,4046.$$

On déduit des expériences précédentes le Tableau suivant :

Vibration.	$\frac{I}{I_0}$ observé.	$\frac{I}{I_0}$ calculé.
A 45° de l'axe......	0,4046	0,408

Autre exemple. — *Tourmaline très brune, très absorbante : on peut considérer b^2 comme nul.*

Rayon ordinaire :

Compensateur.		
Tambour.	Index.	
8	18,6	$\alpha = 46°35'$
22	7,9	$\alpha' = 21°54'$

$$\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,28947, \qquad \frac{I}{I_0} = 0,2652.$$

Vibration inclinée à 30° sur l'axe :

Compensateur.		
Tambour.	Index.	
10	6,7	$\alpha = 47°\ 8'$
18	18,9	$\alpha' = 19°\ 3'$

$$\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,35133, \qquad \frac{I}{I_0} = 0,1983;$$

la formule

$$\frac{I}{I_0} = \frac{a^2}{2}\cos^2 30° = \frac{3a^2}{8}$$

donne pour la vibration inclinée de 30° sur l'axe

$$\frac{I}{I_0} = 0,1989,$$

nombre identique à celui qui a été observé directement.

Les cristaux précédents sont naturels; voici une expérience relative à un cristal coloré chimiquement :

Lame de ferricyanure de potassium (monosymétrique).

Vibration dirigée suivant une section principale :

Compensateur.			
Tambour.	Index.		
35	17	$\alpha = 43°29'$	$\left.\right\} \frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,11631,\quad \frac{I}{I_0} = 0,5853.$
32	12	$\alpha' = 31°46'$	

Vibration dirigée suivant l'autre section principale :

Compensateur.			
Tambour.	Index.		
22	10,5	$\alpha' = 29°\ 1'$	$\left.\right\} \frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,23853,\quad \frac{I}{I_0} = 0,3334.$
30	23	$\alpha = 57°\ 9'$	

Vibration dirigée à 30° de la première section principale :

Compensateur.			
Tambour.	Index.		
40	11,2	$\alpha' = 29°51'$	$\left.\right\} \frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,14622,\quad \frac{I}{I_0} = 0,5100,$
50	17,4	$\alpha = 44°11'$	

Le calcul donne .... $\frac{I}{I_0} = 0,522.$

AUTRE MÉTHODE.

Plaçons de part et d'autre de la fente f_3 et de la lame cristalline deux nicols, orientons leurs sections principales parallèlement à l'une des sections principales de la lame, et mesurons le coefficient d'absorption de la lame dans ces conditions.

Enlevons le nicol antérieur (celui qui est à l'extérieur du collimateur C_3) et mesurons le nouveau coefficient d'absorption de la lame qui est alors éclairée par de la

lumière naturelle. Si l'existence d'une vibration ne modifie pas l'absorption d'une vibration rectangulaire, en d'autres termes, si les deux vibrations sont indépendantes, les deux coefficients d'absorption trouvés doivent être égaux : c'est ce que l'expérience vérifie.

EXEMPLES. — *Lame de ferricyanure.*

Deux nicols parallèles de part et d'autre de la lame :

Compensateur. Tambour.	Compensateur. Index.			
14,2	38	$\alpha = 36°41'$	$\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,11798$	Nombres concordants.
10	30	$\alpha' = 27°\ 5'$		

Un seul nicol :

Compensateur. Tambour.	Compensateur. Index.			
17,1	35	$\alpha = 43°29'$	$\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,11734$	Nombres concordants.
12	32	$\alpha' = 31°41'$		

Lame de tourmaline verte parallèle à l'axe.

Deux nicols parallèles à l'axe de la tourmaline :

Compensateur. Tambour.	Compensateur. Index.			
11,6	20	$\alpha' = 31°13'$	$\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,19164$	Nombres concordants.
21,5	5	$\alpha = 53°41'$		

Un seul nicol :

Compensateur. Tambour.	Compensateur. Index.			
9,9	22	$\alpha' = 26°43'$	$\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,19040$	Nombres concordants.
17,4	0	$\alpha = 44°11'$		

Tourmaline brune très absorbante.

Deux nicols :

Compensateur.	
Tambour.	Index.
18,1	36
7,7	17

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= 45^\circ 38' \\ \alpha' &= 21^\circ 40'\end{aligned}\right\} \frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0{,}28696.$$

Un seul nicol :

Compensateur.	
Tambour.	Index.
18,6	8
7,9	22

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= 46^\circ 35' \\ \alpha' &= 21^\circ 56'\end{aligned}\right\} \frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0{,}28884.$$

Nous pouvons conclure des expériences précédentes que les équations de vibration de l'éther dans les milieux étudiés ([1]) sont linéaires.

CHAPITRE III.

L'ABSORPTION D'UNE VIBRATION LUMINEUSE DE DIRECTION CONSTANTE EST REPRÉSENTÉE EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR z PAR UNE SEULE EXPONENTIELLE : e^{-mz}.

ÉTUDE D'UNE LAME CRISTALLINE, SOUS DIFFÉRENTES ÉPAISSEURS.

Il faut d'abord s'assurer de la complète homogénéité de la matière : on taille pour cela une petite plaque perpen-

---

([1]) Je n'ai pas cité toutes les expériences qui ont été faites ; les cristaux étudiés ont été : la tourmaline, le ferricyanure de potassium, l'andalousite, l'épidote, l'axinite, le sulfate double de cobalt et de potassium.

Il serait intéressant de reprendre les mêmes expériences avec des corps encore plus absorbants, comme le permanganate de potassium solide ; je n'ai pu, jusqu'à présent, m'en procurer des plaques suffisamment pures et transparentes.

La relation $\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2}(a^2\cos^2\omega + b^2\sin^2\omega)$ peut fournir un contrôle précieux dans des expériences sur l'absorption des corps cristallisés.

diculaire aux grandes faces de la lame cristalline; on observe cette plaque au microscope polarisant en lumière parallèle monochromatique; puis on la place devant la fente f_3, sur le chariot d'une vis micrométrique; l'égalité des deux plages du spectrophotomètre étant établie pour une position de la plaque doit subsister quand on tourne la vis micrométrique.

On constate que les cristaux sont rarement purs, dans toutes leurs directions; quand on regarde une tourmaline suivant la direction de l'axe, on voit presque toujours une série de zones concentriques de colorations différentes, parallèles à l'axe du cristal; ces zones disparaissent dans une lame taillée parallèlement à l'axe.

Lorsqu'on a trouvé une lame bien pure, on réduit successivement son épaisseur, en conservant toujours une des faces primitives à laquelle on rend l'autre bien parallèle; on détermine pour chaque épaisseur l'absorption correspondante d'une des vibrations principales.

EXEMPLE. — *Tourmaline verte, très pure, inclinée de 45° sur l'axe optique.*

Étude de l'absorption de la vibration extraordinaire :

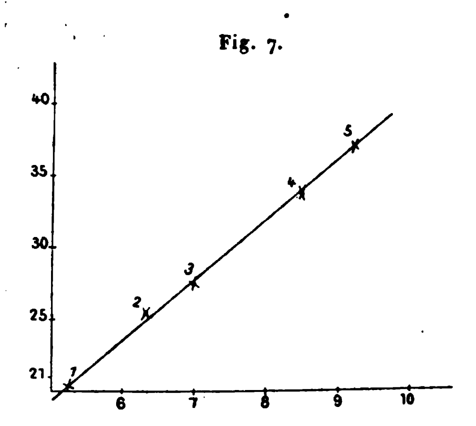
	Épaisseurs.	$\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0}$.
	mm	
1..........	0,525	— 0,203
2..........	0,634	— 0,255
3..........	0,700	— 0,275
4..........	0,850	— 0,339
5..........	0,926	— 0,371

Le cristal est plongé dans l'air.

Si la loi exponentielle s'applique, la courbe ayant pour abscisses les épaisseurs et pour ordonnées les valeurs correspondantes de $\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0}$ doit être une droite.

C'est ce qu'on vérifie (voir *fig.* 7).

Fig. 7.



La différence maxima entre le calcul et l'expérience correspond au point (2); la différence entre $\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0}$ calculé et $\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0}$ observé est pour ce point environ $\frac{1}{50}$.

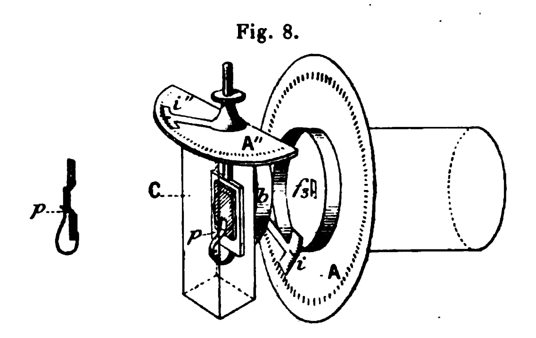
Nous pouvons donc conclure de l'expérience précédente qu'une seule exponentielle suffit pour représenter l'absorption d'une vibration inclinée d'une façon quelconque par rapport aux axes cristallographiques. Nous trouverons dans les expériences qui suivent de nouveaux contrôles de cette loi.

VARIATION DU COEFFICIENT D'ABSORPTION m AVEC LA DIRECTION DE LA VIBRATION.

Cristaux uniaxes. — Les faces du cristal étudié sont parallèles à l'axe optique; on fait varier la direction de la vibration à l'intérieur du cristal en plaçant celui-ci dans une petite pince p (voir *fig.* 8) qui le maintient et permet de le faire tourner d'un angle connu autour d'une droite située dans le plan des faces et perpendiculaire à l'axe optique.

Un index i'' mobile sur un demi-cercle divisé A″ suit les mouvements du cristal : lorsque celui-ci est perpendiculaire à l'axe du collimateur C_3, l'index i'' est à la division o du cercle A″. Le cristal plonge dans un liquide de même

Fig. 8.



indice que lui, contenu dans une cuve C qui est fixée sur la bonnette b. Une deuxième bonnette, pareille à b, supporte une seconde cuve de même épaisseur que C et contenant le même liquide.

On amène les deux plages du spectrophotomètre à l'égalité, en mettant devant la fente f_3 :

1° La cuve vide;

2° La cuve contenant le cristal.

La fente f_3 est éclairée directement par une lampe à pétrole à verre cylindrique ; un nicol placé après la cuve C (du côté de la lentille C_3) polarise la lumière parallèlement à l'axe de rotation du cristal.

On répète les mesures, pour différentes positions de l'index i'' à droite et à gauche du zéro du cercle A″.

On s'assure de l'homogénéité du cristal en étudiant d'abord l'absorption de la vibration parallèle à l'axe de rotation ; on doit avoir

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{z}{\cos\omega} \times m},$$

ω désignant l'inclinaison du cristal sur l'axe du collima-

teur C_3, m le coefficient d'absorption de la vibration parallèle à l'axe de rotation, I_0 l'intensité incidente, I l'intensité émergente.

Pour décider si la formule (1) [p. 434], qui résultede la théorie de l'ellipsoïde d'absorption, peut représenter la variation du coefficient d'absorption de la vibration extraordinaire, on fait tourner une tourmaline parallèle autour d'une perpendiculaire à son axe cristallographique, la section du nicol analyseur étant perpendiculaire à l'axe de rotation. Dans ces conditions, soit m_0 le coefficient d'absorption de la vibration extraordinaire quand la lame est normale à l'axe du collimateur C_3, soit m_{90} le coefficient d'absorption de la vibration ordinaire et m_ω celui d'une vibration extraordinaire inclinée de l'angle ω sur l'axe du collimateur C_3; on doit avoir

$$m_\omega = m_0 \cos^2\omega + m_{90} \sin^2\omega;$$

c'est ce que l'expérience vérifie.

1° *Expérience sur une tourmaline brune très absorbante plongée dans le sulfure de carbone (épaisseur* $0^{mm},463$); *lumière jaune du sodium.*

Vérification de l'homogénéité (l'axe de rotation coïncide avec l'axe du cristal).

Vibration extraordinaire.

Lame normale au faisceau : épaisseur 0,463.

Compensateur.			
Tambour.	Index.		
10	33	$\alpha' = 26°56'$	$\frac{1}{2}\log\frac{I}{I_0} = -0,26680.$
23	35	$\alpha = 56°51'$	

Lame inclinée de 30° sur le faisceau :

$$\text{Épaisseur} = \frac{0,463}{\cos 30°} = 0,5346.$$

Compensateur.	
Tambour.	Index.
23	35
8,9	25

$\alpha' = 24°18'$, $\alpha = 56°51'$ $\Big\}$ $\frac{1}{2} \log \frac{I}{I_0} = -0,30847.$

Le quotient des épaisseurs est

$$\frac{5346}{4630} = 1,154.$$

Le quotient des valeurs correspondantes de $\frac{1}{2} \log \frac{I}{I_0}$ est

$$\frac{30847}{26680} = 1,156.$$

Étude d'une vibration inclinée sur l'axe optique. — L'axe de rotation est perpendiculaire à l'axe optique. — La section principale du nicol analyseur est perpendiculaire à l'axe de rotation.

Calcul de m_0. (la lame est normale à l'axe du collimateur C_3) :

Compensateur.	
Tambour.	Index.
18,4	0
8,3	48

$\alpha = 46°4'$, $\alpha' = 23°5'$ $\Big\}$ $\frac{1}{2} \log \frac{I}{I_0} = -0,26406,$

nombre concordant avec celui trouvé dans l'expérience préliminaire ; d'où

$$\log m_0 = 0,42091 \qquad m_0 = 2,636.$$

Calcul de m_{10}. (la lame est inclinée de 10° sur l'axe du collimateur C_3) :

Compensateur.	
Tambour.	Index.
18,4	0
6,3	45

$\alpha = 46°4'$, $\alpha' = 18°24'$ $\Big\}$ $\frac{1}{2} \log \frac{I}{I_0} = -0,35822,$

d'où

$$\log m_{10} = 0,54509, \qquad m_{10} = 3,508.$$

Calcul de m_{20}. (la lame est inclinée de 20° sur l'axe du collimateur C_3, l'absorption est trop considérable pour être mesurée directement). On amène les deux plages à l'égalité, l'index i'' étant au zéro du cercle A''; le compensateur donne :

Compensateur.			
Tambour.	Index.		
19,1	35	d'où	$\alpha = 47°41'$

On amène i'' à la division 20°; le compensateur indique

$$6 \quad 47, \qquad \alpha' = 18°29';$$

on en déduit

$$\log m_{20} = 0,77193, \qquad m_{20} = 5,915;$$

en appliquant la formule

$$m_\omega = m_0 \cos^2\omega + m_{90} \sin^2\omega,$$

on trouve, en se servant de m_{10},

$$\log m_{90} = 1,4993,$$

et, en servant de m_{20},

$$\log m_{90} = 1,4875.$$

Ces nombres concordent; ils donnent comme valeur du coefficient de transmission de la vibration ordinaire,

$$c_{90} = \left(\frac{I}{I_0}\right)_{90} = 0,0000005862.$$

L'absorption est complète, ce qu'on vérifie directement sur le cristal.

Les cristaux très absorbants, comme celui qu'on vient d'employer, ont l'avantage d'être très homogènes, car *leur épaisseur est faible;* ils ont un inconvénient, ils ne per-

mettent d'étudier que des vibrations faiblement inclinées sur l'axe.

On peut comparer les résultats précédents à la formule de M. H. Becquerel.

Soient a_0 l'amplitude de la vibration incidente, a l'amplitude de la vibration émergente; on doit avoir, en désignant par k_0 le coefficient d'absorption de la vibration parallèle à l'axe, par k_{90} celui de la vibration ordinaire (¹) :

$$\left(\frac{a}{a_0}\right)_\omega = \cos^2\omega\, e^{-z\times k\omega} + \sin^2\omega\, e^{-z\times k_{90}}.$$

z désigne l'épaisseur, ω a la même signification que précédemment. La première expérience (lame normale au faisceau) donne

$$\log\left(\frac{a}{a_0}\right)_0 = -0,26406;$$

la deuxième expérience donne

$$\log\left(\frac{a}{a_0}\right)_{10°} = -0,35822;$$

d'où

$$\left(\frac{a}{a_0}\right)_{10°} = 0,4383;$$

on devrait avoir

$$0,4383 = \cos^2 10°\, e^{\frac{-0,463}{\cos 10°}\times k_0} + \sin^2 10°\, e^{\frac{-0,463}{\cos 10°}\times k_{90}}.$$

La première expérience permet de calculer le terme

$$\cos^2 10° \times e^{\frac{-0,463}{\cos 10}\times k_0};$$

il est égal à 0,523.

(¹) Les coefficients d'absorption dont nous parlons ici se rapportent aux amplitudes et non aux intensités. (*Voir* p. 434.)

Le deuxième terme

$$\sin^2 10^\circ \times e^{\frac{-0,462}{\cos 10^\circ} \times k_0}$$

devrait être négatif, ce qui est impossible.

2° *Expériences sur une tourmaline verte, plongée dans le sulfure de carbone, déjà étudiée page 463; elle était alors plongée dans l'air.*

Lumière jaune du sodium. Épaisseur : $1^{mm},873$.

$\omega = 0^\circ$:

Compensateur.	
Tambour.	Index.
16,3	45
11	40

$$\left.\begin{aligned}\alpha' &= 29^\circ 16' \\ \alpha' &= 41^\circ\ 2'\end{aligned}\right\} \frac{1}{2} \log \frac{I}{I_0} = -0,12803;$$

d'où

$$m_0 = 0,3147.$$

$\omega = 20^\circ$:

Compensateur.	
Tambour.	Index.
22,8	22
10,7	12

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= 56^\circ 23' \\ \alpha' &= 28^\circ\ 0'\end{aligned}\right\} \frac{1}{2} \log \left(\frac{I}{I_0}\right)_{20^\circ} = -0,24891;$$

d'où

$$m_{20} = 0,5751.$$

$\omega = 30^\circ$:

On mesure l'absorption en deux fois.

	Compensateur.	
	Tambour.	Index.
$\omega = 0^\circ$...	19,6	9
$\omega = 30^\circ$...	8,4	44

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= 48^\circ 40' \\ \alpha' &= 22^\circ 39'\end{aligned}\right\} \frac{1}{2} \log \left(\frac{I}{I_0}\right)_{30^\circ} \left\{\begin{aligned}&= -0,29 - 0,12803 \\ &= \quad -0,41803;\end{aligned}\right.$$

d'où

$$m_{30} = 0,89.$$

On a trouvé (page 459) pour coefficient de transmission

du rayon extraordinaire, lorsque la tourmaline est plongée dans l'air,

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_0 = 0,4039,$$

et pour coefficient de transmission du rayon ordinaire, dans les mêmes conditions,

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{90} = 0,0050.$$

Comme le rapport des coefficients de transmission des deux vibrations principales est indépendant du milieu ambiant, on peut, avec les deux nombres précédents et la valeur de m_0 trouvée plus haut, calculer m_{90}, coefficient d'absorption de la vibration ordinaire.

On trouve

$$m_{90} = 2,659.$$

On a, par conséquent :

	Observé.
$m_{20^\circ} = 0,3147 \times \cos^2 20^\circ + 2,659 \times \sin^2 20^\circ = 0,5889$	$m_{20^\circ} = 0,5751$

et

$m_{30^\circ} = 0,3147 \times \cos^2 30^\circ + 2,659 \times \sin^2 30^\circ = 0,90$	$m_{30^\circ} = 0,89$

L'accord est complet.

La formule de M. Becquerel ne s'applique pas.

On devrait avoir

$$\sqrt{\left(\frac{I}{I_0}\right)_{20^\circ}} = \cos^2 20^\circ \times e^{\frac{-k_0 z}{\cos 20^\circ}} + \sin^2 20^\circ \times e^{-\frac{k_{90} \times z}{\cos 20^\circ}};$$

or

$$\log e^{-k_0 z} = 0,12803,$$

d'où

$$\log e^{-\frac{k_0 z}{\cos 20}} = -0,1362.$$

On en déduit

$$\cos^2 20^\circ e^{\frac{-k_0 z}{\cos 20^\circ}} = 0,6453;$$

le terme $\sqrt{\left(\frac{I}{I_0}\right)_{20}}$ est égal à 0,5637 ; il est inférieur à

$$\cos^2 20° \times e^{\frac{-k_0 z}{\cos 20}}.$$

3° *Expériences sur une tourmaline verte perpendiculaire à l'axe.*

Lumière jaune du sodium. Épaisseur : $1^{mm},27$.

J'ai d'abord vérifié que *l'absorption de la lumière est la même, quel que soit le sens de propagation du rayon suivant l'axe.*

1° La lumière traverse normalement le cristal dans un sens :

$$\frac{1}{2}\log\left(\frac{I}{I_0}\right)_0 = -0,40273.$$

2° La lumière traverse normalement le cristal dans le sens opposé :

$$\frac{1}{2}\log\left(\frac{I}{I_0}\right)_0 = -0,398765.$$

Nouvelle vérification de la formule

$$m_\omega = m_0 \cos^2\omega + m_{90} \sin^2\omega.$$

On a étudié la tourmaline dans trois positions :

Normale au faisceau,
Inclinée de 20°,
Inclinée de 40°.

$\omega = 0°$:

Compensateur.			
Tambour.	Index.		
6,3	47	$\alpha' = 18°27'$	$\frac{1}{2}\log\left(\frac{I}{I_0}\right)_0 = -0,40273$;
21,2	39	$\alpha = 52°28'$	

d'où

$$m_0 = 1,460.$$

$\omega = 20^\circ$:

Compensateur.	
Tambour.	Index.
21,0	32
6,7	14

$$\left.\begin{array}{l}\alpha' = 19^\circ\ 3' \\ \alpha = 52^\circ\ 9'\end{array}\right\} \frac{1}{2}\log\left(\frac{I}{I_0}\right)_{20^\circ} = -0,38368;$$

d'où

$$m_{20} = 1,307,$$

$\omega = 40^\circ$:

Compensateur.	
Tambour.	Index.
21,1	35
7,7	14

$$\left.\begin{array}{l}\alpha = 52^\circ 17' \\ \alpha' = 21^\circ 18'\end{array}\right\} \frac{1}{2}\log\left(\frac{I}{I_0}\right)_{40^\circ} = -0,33799;$$

d'où

$$m_{40} = 0,9389.$$

La première et la troisième expérience donnent

$$\log m_{90} = \bar{1},29769;$$

on peut alors calculer $m\,20^\circ$, on trouve

$$1,460 \cos^2 20^\circ + m_{90} \sin^2 20^\circ = 1,3132,$$

nombre qui diffère très peu de la valeur trouvée directement.

Cristaux biaxes. — Les cristaux orthorhombiques dichroïques (andalousite, cordiérite) sont généralement très impurs; leur étude n'apprend, d'ailleurs, rien de nouveau.

Cristaux clinorhombiques. — On fait tourner une plaque d'un cristal clinorhombique (épidote), parallèle au plan de symétrie g_1, autour d'une de ses directions principales d'élasticité optique; dans ces conditions, on trouve que l'absorption de la vibration perpendiculaire à l'axe de rotation peut être représentée par la formule

$$m_\omega = m_0 \cos^2 \omega + m_{90} \sin^2 \omega.$$

Les lames d'épidote, taillées perpendiculairement à l'axe binaire, sont généralement très impures : indépendamment de la mâcle parallèle à h_1, elles présentent des strates de matière colorante et, comme dans la tourmaline, des zones concentriques autour de l'axe.

Il faut n'utiliser qu'une portion très faible de la plaque choisie parmi les plus pures et de vérifier préalablement l'égalité des plages du spectrophotomètre pour des positions de la plaque symétriques par rapport à l'axe du collimateur C_3.

Expériences sur une épidote parallèle à g_1.

Épaisseur : $0^{mm},807$. Lumière jaune du sodium.

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{2}\log\left(\frac{I}{I_0}\right)_0 &= -0,11804\\ \frac{1}{2}\log\left(\frac{I}{I_0}\right)_{20} &= -0,17325\\ \frac{1}{2}\log\left(\frac{I}{I_0}\right)_{30} &= -0,24618\end{aligned}\right\}\quad \text{d'où}\quad \left\{\begin{aligned}m_0 &= 0,6734\\ m_{20} &= 0,9288\\ m_{30} &= 1,217\end{aligned}\right.$$

Les deux premières expériences donnent

$$\log m_{90} = 0,45591;$$

la première et la troisième,

$$\log m_{90} = 0,45453.$$

La formule de M. Becquerel ne représente pas bien les résultats précédents.

Conclusions. — Les expériences précédentes montrent très nettement qu'une seule exponentielle suffit pour représenter les phénomènes; elles sont complètement d'accord avec la théorie de l'ellipsoïde d'absorption, mais elles n'indiquent nullement si les axes de cet ellipsoïde coïncident, pour les deux derniers systèmes cristallins, avec les axes principaux de l'ellipsoïde d'élasticité optique.

D'ailleurs, une question capitale se pose : comment concilier cette théorie de l'ellipsoïde d'absorption avec les expériences de M. Laspeyres et de M. Ramsay?

Faut-il abandonner la théorie de l'ellipsoïde d'absorption et recourir à une théorie plus compliquée, comme celle de Voigt, qui rend compte des dissymétries observées par ces expérimentateurs?

Telles sont les questions qu'il faut maintenant aborder.

CHAPITRE IV.

SUR LA DISSYMÉTRIE DES PHÉNOMÈNES D'ABSORPTION DANS LES CRISTAUX MONO ET TRICLINIQUES.

Comme deux directions symétriques au point de vue cristallographique sont aussi équivalentes au point de vue physique, la coïncidence des axes d'élasticité optique et des axes de symétrie des phénomènes d'absorption est évidente pour les cristaux uniaxes et pour les cristaux orthorhombiques parmi les biaxes. C'est ce que l'expérience a constamment vérifié.

On a admis longtemps que la même coïncidence existait pour les cristaux monosymétriques et asymétriques, et les divers physiciens qui ont fait des mesures d'absorption se sont contentés généralement de déterminer les absorptions dans les trois directions principales d'élasticité optique (Haidinger, Hagen, Beer, Grailich, Pulfrich, etc.).

M. Laspeyres ([1]), en 1880, et M. Ramsay ([2]), en 1887, ont montré que cette hypothèse n'est pas rigoureuse.

MÉTHODE DE M. LASPEYRES.

Il opère sur l'épidote. A l'une des extrémités du cristal, il taille un cylindre dont les génératrices sont parallèles

---

([1]) *Loc. cit.*
([2]) *Loc. cit.*

à l'axe binaire; à l'autre extrémité, les faces naturelles du cristal permettent de rapporter les directions du cylindre aux directions cristallographiques et, par conséquent, aux directions principales de l'ellipsoïde d'élasticité optique. Le cristal est installé dans la pince d'un goniomètre à réflexion dont l'axe de rotation coïncide avec l'axe du cylindre. Une lampe éclaire le cristal; entre la lampe et le cristal se trouve un nicol, qui polarise la lumière perpendiculairement au plan de symétrie du cristal. Deux écrans percés de fentes étroites, parallèles aux génératrices du cylindre, limitent le faisceau lumineux qui traverse le cristal.

Dans ces conditions, lorsqu'on tourne le cristal, sa coloration vue à travers les fentes varie, puisque la vibration lumineuse traverse la même épaisseur du cristal dans les diverses directions du plan de symétrie.

M. Laspeyres a trouvé, par ce procédé, que les directions d'absorption maxima et minima pour une couleur déterminée ne coïncident pas avec les axes d'élasticité optique correspondants et, de plus, *que ces directions ne sont pas rectangulaires*.

Cette méthode peut certainement montrer la non-coïncidence avec les axes principaux d'élasticité optique des directions d'absorption maxima et minima, mais *elle est trop peu précise pour prouver l'obliquité de ces directions*.

D'ailleurs, les erreurs de taille du cylindre peuvent altérer les couleurs observées et introduire des erreurs considérables.

EXPÉRIENCES DE M. RAMSAY.

Dans *deux* cristaux d'épidote aussi identiques et aussi homogènes que possible, on taille *huit* lames parallèles à l'axe binaire et réparties régulièrement autour de celui-ci,

deux lames consécutives faisant par conséquent entre elles un angle de 22° 30′. On détermine pour chacune de ces lames le rapport entre l'absorption de la vibration située dans le plan de symétrie et l'absorption de la vibration dirigée suivant l'axe binaire (absorption qui est supposée constante) ; comme ces lames ont des épaisseurs différentes, on calcule, en appliquant la loi exponentielle, la valeur de ces rapports par une même épaisseur (1^{mm}) des diverses lames. Sur chacune des huit directions du plan de symétrie, on porte la valeur correspondante du rapport des absorptions; la courbe obtenue représente la variation de l'absorption avec la direction de la vibration dans le plan de symétrie.

L'appareil employé est très simple : de la lumière monochromatique et polarisée rectilignement par un nicol éclaire la lame cristalline, qu'on place devant l'ouverture d'une loupe d'Haidinger; les sections du spath sont parallèles aux sections principales de la lame. Le nicol polariseur est mobile au centre d'un cercle divisé; lorsque l'alidade est au zéro, la section principale du nicol est parallèle à l'axe binaire du cristal ; en tournant le nicol d'un angle β à partir de cette position, on amène les deux plages à l'égalité : le rapport des coefficients de transmission des vibrations parallèles et perpendiculaires au plan de symétrie est égal à $\cot^2\beta$.

M. Ramsay a retrouvé les résultats de M. Laspeyres.

CRITIQUE DES EXPÉRIENCES PRÉCÉDENTES.

1° Les impuretés des cristaux (fissures, inclusions) empêchent d'avoir des plages propres, ce qui nuit beaucoup à la précision des mesures photométriques.

La méthode employée exige une homogénéité *complète* des plaques, puisque *les parties des plages qu'on amène*

à l'égalité sont les images de portions différentes du cristal (¹).

2° M. Ramsay admet que la vibration parallèle à l'axe binaire a un coefficient d'absorption constant dans les différentes plaques employées et que les deux vibrations parallèles et perpendiculaires à l'axe binaire sont également atténuées par les fissures et les inclusions qui souillent les cristaux. Cette dernière remarque est juste, à moins que ces fissures et ces inclusions ne soient réfléchissantes; mais la première ne l'est pas : des expériences faites avec le spectrophotomètre à compensateur, soit plus simplement avec l'appareil à lame demi-onde, m'ont montré que *le rapport entre les absorptions des deux vibrations situées l'une suivant l'axe binaire, l'autre dans une direction constante du plan de symétrie, n'est pas constant dans les différentes régions d'un cristal, même très pur* (²).

En étudiant l'homogénéité des plaques d'épidote par les deux méthodes indiquées plus haut (1° méthode de la loi exponentielle, 2° méthode de la plaque normale aux grandes faces du cristal), je n'ai guère trouvé que des portions de *quelques millimètres carrés* (2 ou 3) remplissant toutes les conditions désirables de pureté, et pourtant les cristaux que j'avais à ma disposition paraissaient très purs.

Dans les courbes de M. Ramsay la dissymétrie est surtout accusée pour une plaque [la même, quelle que soit la couleur, c'est la plaque III, Tafel IV (*Zeitsch. f. Krystall. und Min.*, Bd. 13)].

3° Une autre cause d'erreur très grave est le défaut de taille des lames cristallines. Les erreurs d'orientation

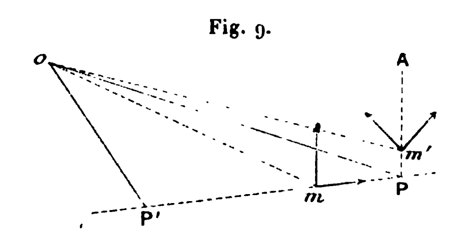
(¹) Les photomètres généralement employés pour l'étude de l'absorption de la lumière par les cristaux présentent cet inconvénient.

(²) Les cristaux d'épidote que j'ai employés n'avaient ni fissures, ni inclusions.

peuvent atteindre 1° et même 2°; elles ne sont pas en général bien importantes, excepté pour des lames *presque normales aux axes optiques.*

Dans l'épidote, le plan de symétrie est le plan des axes optiques *o*P; *o*P'; une plaque normale à une direction *om* du plan de symétrie, voisine de *o*P, admet pour directions principales de vibrations PP' et la parallèle AP à l'axe binaire. Au contraire, une lame normale à *om'* (direction voisine de *o*P, mais non située dans le plan de symétrie) admet pour directions principales deux droites à 45° de PP' et de AP (voir *fig.* 9).

Fig. 9.



La dissymétrie des courbes de M. Ramsay est surtout accusée au voisinage des axes optiques.

Les remarques précédentes m'ont engagé à reprendre les expériences de M. Ramsay.

EXPÉRIENCES SUR LES CRISTAUX DISSYMÉTRIQUES.

La méthode employée a été décrite page 466.

Les cristaux étudiés appartiennent aux systèmes clinorhombique et triclinique. Les cristaux clinorhombiques sont taillés parallèlement à un plan principal passant par l'axe binaire, les cristaux tricliniques suivant un quelconque des trois plans principaux. Les mesures photométriques se rapportent à la radiation pour laquelle la lame a été orientée.

On place le cristal dans la pince *p* (voir p. 466); un axe

principal (l'axe binaire si le cristal est clinorhombique) coïncide avec l'axe de rotation. Deux nicols, dont les sections principales sont respectivement parallèles aux sections principales de la lame, sont placés de part et d'autre de celle-ci. Lorsque le cristal est bien réglé, l'extinction doit persister pendant la rotation du cristal. Quand la lame est perpendiculaire à une bissectrice aiguë, il faut, pour que l'extinction persiste pendant toute la rotation, employer un faisceau de rayons bien parallèles.

On peut aussi orienter le cristal au moyen d'un microscope polarisant muni d'un réticule; le cristal est réglé lorsque, par des rotations convenables, on peut amener successivement chaque extrémité des axes optiques en coïncidence avec la croisée des fils du réticule.

Les houppes d'Haidinger peuvent aussi servir pour un premier réglage.

EXPÉRIENCES QUALITATIVES.

1° *Les maxima et minima d'absorption ne coïncident pas avec les axes principaux d'élasticité optique.*

Cette proposition n'a pas été démontrée seulement par M. Laspeyres et M. Ramsay. M. Becquerel (1) l'a mise en évidence dans différents sels par l'observation des spectres d'absorption.

J'ai tenu néanmoins à la démontrer en toute rigueur. J'ai étudié pour cela l'absorption de la vibration parallèle à l'axe de rotation (parallèle à l'axe binaire dans les cristaux clinorhombiques). J'ai montré que cette absorption est bien symétrique, lorsqu'on fait tourner le cristal d'angles égaux à droite et à gauche de l'axe du collimateur C_3, et qu'elle suit la loi exponentielle. J'ai ensuite étudié la vibration perpendiculaire à l'axe de rotation (située dans le plan de symétrie pour les cristaux clinorhombiques) et

(1) *Loc. cit.*

j'ai trouvé que l'égalité des plages du spectrophotomètre n'a pas lieu pour des inclinaisons égales de la lame à droite et à gauche de l'axe du collimateur C_3.

Cristaux naturels.

Épidote (clinorhombique). — Lumière jaune du sodium.

Homogénéité de la lame.

L'absorption de la vibration parallèle à l'axe binaire (axe de rotation) suit bien la loi exponentielle.

La lame est normale : $\omega = 0$.

Compensateur.			
Tambour.	Index.		
20,7	15	$\alpha = 52°41'$	$\frac{1}{2}\log\left(\frac{I}{I_0}\right)_0 = -0,3295$
7,3	45	$\alpha' = 21°53'$	

La lame est inclinée de 30° sur l'axe du collimateur C_3 : $\omega = \pm 30°$.

Compensateur.			
Tambour.	Index.		
20,7	15	$\alpha = 52°41'$	$\frac{1}{2}\log\left(\frac{I}{I_0}\right)_{30} = -0,3749$;
6,3	46	$\alpha' = 19°36'$	

on trouve

$$\log\frac{0,3295}{0,3749} = \bar{1},94341,$$

nombre peu différent de $\bar{1},93753$ qui est le logarithme de cos 30°.

L'absorption de la vibration située dans le plan de symétrie n'est pas la même quand on tourne la lame à droite et à gauche de l'axe du collimateur C_3.

Inclinaison de la lame sur l'axe du collimateur C_3.	Compensateur. Tambour.	Index.
°		
— 20	12,3	45
+ 20	15,3	43
0	14,7	15
— 30	10,4	49
+ 30	14,2	43
0	15,1	35

Axinite (*triclinique*). — La dissymétrie de l'absorption est manifeste. J'ai fait tailler une lame parallèlement à l'un des plans principaux d'élasticité optique; ce plan était choisi de façon que la teinte de la lame subisse, par suite de son inclinaison sur les rayons lumineux, une variation notable.

L'axe de rotation étant parallèle à une des directions principales, j'ai observé que l'absorption de la vibration parallèle à l'axe de rotation était bien symétrique, quand on tournait la lame d'angles égaux à droite et à gauche de l'axe du collimateur C_3.

Au contraire, l'absorption de la vibration perpendiculaire à l'axe de rotation était tout à fait dissymétrique.

On voit d'ailleurs très bien le phénomène en lumière blanche; la vibration parallèle à l'axe de rotation subit une absorption faible; elle reste à peu près blanche quand on tourne la lame dans un sens ou dans l'autre.

Au contraire, lorsque les vibrations qui éclairent la lame sont perpendiculaires à l'axe de rotation, la teinte de celle-ci est rose quand on la tourne dans un sens, brune lorsqu'on la tourne en sens inverse. Cette dissymétrie très notable ne peut pas être expliquée par la dispersion des axes optiques.

Cristaux « colorés chimiquement ».

Sulfate double de potassium et de cobalt (*clinorhombique*). — M. Joly, directeur du laboratoire de

Chimie de l'École Normale, a bien voulu mettre à ma disposition de très beaux échantillons de ce sel.

Lumière jaune du sodium. — Expériences sur une lame perpendiculaire à la bissectrice obtuse. — Vibration parallèle à l'axe de symétrie. — La lame est plongée dans le sulfure de carbone.

Inclinaison de la lame sur l'axe du collimateur C_3.	Compensateur.	
	Tambour.	Index.
+ 20°	18,5	5
— 20	18,7	12
+ 30	17,5	4
— 30	17,4	48
+ 40	16,4	0
— 40	16,5	7

L'absorption est bien symétrique; elle suit d'ailleurs la loi exponentielle.

Lorsqu'on place devant la fente f_3 la cuve vide, l'égalité des deux plages a lieu lorsque le compensateur marque

12,5 5 angle correspondant 33° 47'.

Lorsqu'on remplace la cuve vide par celle qui contient le cristal, si celui-ci est normal à l'axe du collimateur C_3, le compensateur marque, lorsque l'égalité des plages es réalisée,

8,1 35 angle correspondant 23° 42'.

En faisant tourner le cristal de 40°, il faut, pour rétablir l'égalité, amener le compensateur à

7 31 angle correspondant 21° 12';

on a

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right)_0 = -0,14095, \qquad \log\left(\frac{I}{I_0}\right)_{40} = -0,18686,$$

et, si la loi exponentielle s'applique, on doit avoir

$$\frac{14095}{18686} = \cos 40^\circ;$$

c'est bien ce qui a lieu :

$$-\log \frac{18686}{14095} = \bar{1},87773 \quad \text{et} \quad \log \cos 40^\circ = \bar{1},88425.$$

La différence entre ces deux nombres est bien faible; on peut d'ailleurs l'attribuer aux impuretés du cristal.

L'absorption de la vibration située dans le plan de symétrie n'est pas symétrique.

Inclinaison de la lame sur l'axe du collimateur C_1.	Compensateur. Tambour.	Compensateur. Index.
+ 30°	16,3	48
— 30	19,4	2
+ 40	14,5	7
— 40	18,2	40

Le sulfate double de cuivre et de cobalt présente des phénomènes analogues, mais les cristaux de ce sel ne sont pas assez purs pour permettre des mesures photométriques.

Cristaux colorés accidentellement.

Sel de « de Senarmont » (¹). — L'azotate de strontiane (clinorhombique), cristallisant dans une dissolution saturée de bois de campêche, devient très fortement dichroïque. La vibration parallèle à l'axe binaire a une teinte rouge foncé : la vibration perpendiculaire est beaucoup moins absorbée; elle prend, à la sortie du cristal,

(¹) De Senarmont, *Ann. de Chimie et de Physique*, t. XLI, p. 319; 1854. — Rosenbuch, *Mikrosk. Physiog. der Miner.*, Stuttgard, 1873. — Seher Thoss, *Wied. Ann.*, t. VI, p. 270; 1879.

une teinte pourpre vineux. Le plan de symétrie est le plan des axes optiques.

L'absorption de la vibration située dans le plan de symétrie se fait symétriquement par rapport aux axes d'élasticité optique.

Une lame perpendiculaire à la bissectrice aiguë montre deux houppes et les colorations sont bien symétriquement disposées de part et d'autre de la bissectrice.

En faisant des mesures sur une lame perpendiculaire à la bissectrice obtuse, j'ai trouvé également que l'absorption était symétrique; une fois seulement, l'absorption m'a paru dissymétrique, mais *la dissymétrie affectait aussi la vibration parallèle à l'axe binaire.* Le cristal qui a présenté cette particularité était, d'ailleurs, hétérogène.

Les mesures sont particulièrement délicates; le sel de de Senarmont s'altère très facilement à l'air; il faut le plonger constamment dans le pétrole et éviter toute élévation de température.

Les lames sont généralement impures, surtout celles qui sont perpendiculaires à la bissectrice obtuse.

En définitive, les expériences précédentes montrent nettement que la dissymétrie annoncée par MM. Becquerel, Ramsay, Laspeyres existe réellement pour les cristaux clinorhombiques et tricliniques naturels ou colorés chimiquement et qu'elle n'existe pas pour les cristaux colorés accidentellement.

Nous devons maintenant nous demander quelle loi suit cette dissymétrie.

Les directions d'une vibration lumineuse située dans le plan de symétrie d'un cristal clinorhombique ou dans un plan principal d'un cristal triclinique et qui correspondent au maxima et au minima d'absorption sont-elles réellement obliques, comme le prétendent MM. Ramsay et Laspeyres?

La théorie de l'ellipsoïde d'absorption est-elle réellement incompatible avec les expériences précédentes?

EXPÉRIENCES QUANTITATIVES.

M. Drude ([1]) a montré que les expériences de M. Ramsay étaient représentées assez approximativement par la formule

$$(1) \qquad m_\omega = m_0 \cos^2\omega + m_{90} \sin^2\omega + 2k \sin\omega \cos\omega.$$

m_ω étant le coefficient d'absorption d'une vibration située dans le plan de symétrie d'un cristal clinorhombique et inclinée d'un angle ω sur l'un des axes principaux d'élasticité optique, m_0 étant le coefficient d'absorption de la vibration parallèle à cet axe, m_{90} celui de la vibration parallèle à l'autre axe principal.

Néanmoins, l'accord ne peut être complet puisque cette formule suppose que les deux directions d'absorption maxima et minima sont rectangulaires, conclusion qui n'est pas admise par M. Ramsay.

Toutes les expériences que j'ai faites sur l'épidote m'ont montré que *la formule* (1) *représente complètement les phénomènes.*

EXPÉRIENCES SUR L'ÉPIDOTE.

Dans une épidote très pure, on taille deux petites plaques, l'une perpendiculaire à la bissectrice obtuse, l'autre à la bissectrice aiguë.

En faisant tourner la première plaque à droite et à gauche de l'axe du collimateur C_3, on trouve :

([1]) *Loc. cit.*

Lumière jaune
du sodium.

$m_0 = 0,7905$	$m_{-10} = 0,9984$
$m_{+20} = 0,6395$	$m_{-20} = 1,257$
$m_{+30} = 0,7004$	$m_{-30} = 1,523$
	$m_{-40} = 1,800$

Si la formule (1) représente bien les résultats, la courbe ayant pour abscisses :

$$\text{les valeurs de } x = \frac{m_\omega - m_0 \cos^2\omega}{\sin^2\omega}$$

et pour ordonnées :

$$\text{les valeurs de } y = \cot\omega,$$

doit être une droite.

On trouve :

ω.	y.	x observé.	x calculé en supposant que la courbe est une droite.
+ 30...	+ 1,732	+ 0,43	+ 0,44
+ 20...	+ 2,748	− 0,501	− 0,49
− 10...	− 5,671	+ 7,685	+ 7,59
− 20...	− 2,748	+ 4,779	+ 4,75
− 30...	− 1,732	+ 3,72	+ 3,76
− 40...	− 1,192	+ 3,233	+ 3,21

L'abscisse à l'origine de la droite donne

$$m_{90} = 2,123.$$

L'expérience directe faite sur la lame perpendiculaire à la bissectrice aiguë a donné

$$m_{90} = 2,075.$$

Ces expériences [1] montrent nettement que les direc-

---

(1) L'épidote plongeait dans le sulfure de carbone; comme ce liquide n'a pas un indice identique à celui du cristal, on étudiait celui-ci sous deux épaisseurs différentes; les nombres indiqués ici sont donc corrigés de l'influence des réflexions, qui, d'ailleurs, est très faible.

tions d'absorption maximum et minimum sont rectangulaires pour la lumière jaune du sodium.

EXPÉRIENCES DIRECTES.

J'ai tenu à vérifier *directement* les résultats précédents.

Le calcul des expériences précédentes montre que la direction qui correspond à l'absorption minimum fait un angle de

$$+18^\circ 15'$$

avec la bissectrice obtuse.

J'ai fait tailler une lame normale à cette direction et la lame perpendiculaire dans une épidote identique à celle qui venait de me servir.

Les deux lames ainsi obtenues présentent une absorption tout à fait symétrique, lorsqu'on les fait tourner d'angles égaux à droite et à gauche de l'axe du collimateur C_3, tout comme si elles étaient taillées dans un cristal uniaxe ou orthorhombique. Cette symétrie n'a d'ailleurs lieu que pour la couleur qui a servi à orienter la lame pendant la taille (lumière jaune du sodium).

Pour que l'expérience réussisse bien, il faut prendre, lorsqu'on arrive au voisinage des axes optiques, les précautions indiquées plus haut.

Posons

$$\mu_\omega = m_{(\omega + 18^\circ 15')},$$

la première lame donne

$$\mu_0 = 0,6319,$$
$$\mu_{\pm 30} = 0,9648,$$
$$\mu_{\pm 40} = 1,178;$$

d'où l'on déduit, en appliquant la formule

$$\mu_\omega = \mu_0 \cos^2\omega + \mu_{90} \sin^2\omega,$$

les deux valeurs

$$\log \mu_0 = 0,29084,$$
$$\log \mu_{90} = 0,29305,$$

qui sont concordantes.

L'expérience directe faite sur l'autre lame donne

$$\mu_{90} = 1,97 \quad \text{et} \quad \log \mu_{90} = 0,2950;$$

toutes les valeurs de μ_{90} trouvées concordent bien.

La rectangularité des maxima et minima d'absorption pour la lumière jaune du sodium est donc prouvée. M. Ramsay attribuait, au contraire, à ces axes une obliquité très notable (*voir* les courbes, *loc. cit.*). Mais l'obliquité des maxima et minima d'absorption est encore plus manifeste, d'après le même auteur, pour les radiations peu réfrangibles. Il était donc indispensable de faire des mesures avec des longueurs d'onde considérables. Voici quelques nombres relatifs à la radiation B du spectre solaire (au delà les mesures deviennent très délicates).

$$m_0 = 0,46, \qquad m_{90} = 1,56, \qquad m_{+45} = 0,31.$$

	Observé.	Calculé.
m_{-45}	1,69	1,71
m_{-60}	1,94	1,891
m_{+60}	0,693	0,673
m_{-30}	1,365	1,341
m_{+30}	0,126	0,129

L'accord entre le calcul et l'observation est satisfaisant.

CONCLUSIONS.

Nous avons indiqué au début de ce travail une nouvelle méthode spectrophotométrique et les avantages qu'elle présente sur les méthodes précédemment employées. Nous avons vérifié avec soin que cette méthode ne comporte pas d'erreurs systématiques; sa sensibilité est limitée

seulement par la sensibilité de l'œil. Nous avons déterminé la sensibilité de l'œil dans les différentes régions du spectre et nous sommes arrivé à quelques résultats pratiques relatifs à la fatigue de cet organe, et aux précautions à prendre dans les mesures photométriques.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude des cristaux pléochroïques. L'homogénéité des cristaux soumis à l'expérience a été vérifiée par deux méthodes :

1° Par la méthode de la loi exponentielle ;

2° Par l'étude d'une plaque normale aux grandes faces du cristal.

Nous sommes arrivé aux résultats suivants :

1° Les équations de vibration de l'éther dans les milieux étudiés :

tourmaline ;
épidote ;
ferricyanure de potassium ;
andalousite

sont linéaires.

2° Une seule exponentielle suffit pour représenter l'absorption d'une vibration oblique par rapport aux axe d'élasticité optique et la théorie de l'ellipsoïde d'absorption représente bien les phénomènes dans les cristaux symétriques.

3° Pour les cristaux dissymétriques (clinorhombiques et tricliniques) la théorie de l'ellipsoïde d'absorption telle qu'on la fait d'ordinaire ne convient pas, il faut du moins admettre que les axes de l'ellipsoïde d'absorption ne coïncident pas avec ceux d'élasticité optique. Avec cette restriction, la théorie de l'ellipsoïde d'absorption représente bien les phénomènes.

4° L'obliquité des axes d'absorption maxima et minima avec les directions principales d'élasticité optique (pour les vibrations situées dans le plan de symétrie, dans le cas des cristaux clinorhombiques et pour les vibrations

situées dans n'importe quel plan principal pour les cristaux tricliniques) est un fait général dans les cristaux naturels et dans les cristaux *colorés chimiquement*.

Nous avons vérifié cette obliquité pour :

l'épidote ;
le sulfate double de cuivre et de cobalt ;
le sulfate double de potassium et de cobalt
et pour l'axinite.

5° Dans les cristaux dissymétriques colorés *artificiellement* (sel de de Senarmont) les maxima et minima d'absorption *coïncident* au contraire avec les axes d'élasticité optique.

Tous les résultats obtenus *indirectement* ont été, en même temps, vérifiés par des méthodes directes.

Qu'il me soit permis, en terminant, de remercier tous ceux qui se sont intéressés à mon travail, en particulier MM. Violle et Brillouin, maîtres de conférences de Physique à l'École Normale, qui m'ont admis dans leurs laboratoires et n'ont cessé de me prodiguer leurs précieux conseils, M. Dufet, maître de conférences de Minéralogie à l'École Normale, et M. J. Werlein qui m'a rendu un très grand service en m'initiant à la taille des cristaux.

MÉMOIRE SUR LA THERMOCHIMIE DES CARBURES D'HYDROGÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

INTRODUCTION.

La Thermochimie des composés organiques offre une grande importance, au double point de vue des applications et de la théorie. En effet, la mesure des chaleurs de com-

bustion et de formation intéresse l'industrie des combustibles, celle des machines à vapeur et la production de l'énergie en général; elle préside à l'emploi des matières explosives; enfin elle est la base principale des études physiologiques et pratiques, relatives à la production de la chaleur animale, ainsi qu'à la nutrition et à la respiration des êtres vivants. Mais la connaissance des chaleurs de formation des composés organiques est encore plus capitale peut-être, pour déterminer les conditions générales d'accomplissement des innombrables réactions, qui président à leur synthèse et à leurs métamorphoses. Elle définit la formation par les éléments des carbures d'hydrogène et, consécutivement, des alcools, des aldéhydes, des acides, des éthers, des alcalis, des amides, etc., c'est-à-dire des fonctions qui caractérisent la Chimie organique.

La Thermochimie en embrasse ainsi les cadres fondamentaux. C'est là une étude dont l'intérêt et l'existence même n'ont été reconnus que par la génération actuelle des chimistes. En effet, la connaissance des données sur lesquelles elle repose a été pendant longtemps réputée inaccessible. Elle l'était, en effet, tant que les problèmes généraux de la synthèse n'ont pas été posés. Il y a trente ans, on avait seulement réalisé les mesures d'un certain nombre de chaleurs de combustion, exécutées par Dulong, Andrews, Favre et Silbermann, et l'on s'efforçait d'établir entre ces mesures quelques relations empiriques, rapportées généralement à l'unité de poids. Mais on ne savait pas comment aborder l'étude thermique de la formation même des composés organiques et les questions théoriques qui s'y rattachent. Tel était l'état des choses, lorsqu'en 1865 (1) j'ai montré par quelle méthode générale la question pouvait être attaquée et comment les principes thermochimiques permettaient de déduire la chaleur de formation

(1) *Voir* ce *Recueil*, 4e série, t. VI, p. 331.

de composés organiques des chaleurs de combustion, dont on accumulait jusqu'alors les mesures, sans savoir en déduire les conséquences pour la Mécanique chimique.

Depuis cette époque, j'ai institué des méthodes nouvelles, destinées à aborder l'étude thermique directe des transformations organiques, et j'ai multiplié en même temps les mesures indirectes, fondées sur les chaleurs de combustion. Mes élèves et moi-même avons exécuté une multitude de déterminations de ce genre, et j'ai découvert un procédé général, plus précis et plus facile que les anciens, reposant sur l'emploi de l'oxygène comprimé et de la bombe calorimétrique. L'industrie commence à utiliser ce procédé, sans en modifier les principes ni la marche, mais en substituant au doublage des appareils en platine, fort coûteux, un doublage plus économique en émail.

Cependant, M. Thomsen a exécuté de son côté des mesures de chaleurs de combustion, d'après les anciennes méthodes; mais dans des conditions d'exactitude qui, malheureusement, laissent à désirer : à la fois parce qu'il a introduit dans ses appareils une source de chaleur étrangère (par son brûleur universel), et parce qu'il a négligé de tenir compte du caractère incomplet des combustions accomplies sous la pression ordinaire. M. Stohmann, au contraire, après être venu à Paris étudier l'emploi de la bombe calorimétrique, l'a adoptée définitivement et il a multiplié, par lui-même et par ses élèves, les mesures précises de chaleurs de combustion, ainsi que les comparaisons qui en résultent : j'aurai souvent à m'appuyer sur ses résultats.

Mais avant d'aller plus loin, quelques remarques capitales doivent être faites.

La première est relative aux chaleurs de combustion : s'il est utile de les transcrire, parce qu'elles représentent, dans la plupart des cas, les chiffres directement observés, cependant, on ne doit pas oublier qu'elles ne sauraient fournir la véritable base des comparaisons. En effet,

celles-ci résultent de la connaissance des chaleurs de formation des composés : ce sont donc ces dernières qui doivent être mises toujours en évidence. La chose est d'autant plus nécessaire que les chaleurs de combustion représentent des nombres beaucoup plus considérables, comprenant des quantités parasites, telles que la formation de l'eau et de l'acide carbonique. Les données thermiques véritables des réactions, — surtout si elles ne sont pas représentées par de grands nombres et si elles s'appliquent à des corps renfermant un chiffre considérable d'atomes de carbone et d'hydrogène, — risquent d'être noyées dans les valeurs énormes des chaleurs de combustion : il arrive même qu'elles tombent entre les limites d'erreur de celles-ci ; circonstance qui ne permet guère de poursuivre les comparaisons fondées sur les chaleurs de combustion pour des composés à poids moléculaire très élevé. Dans cet ordre d'idées, l'emploi des chaleurs de combustion est donc parfois illusoire, et il convient toujours d'avoir présent à l'esprit la limite d'incertitude des données qui en sont déduites. Toutes les fois que l'on peut mesurer directement les chaleurs de réaction, — ce qui arrive par l'emploi des chlorures acides, des alcalis, des hydracides, des acides sulfurique ou azotique, parfois de l'eau elle-même, — il convient de le faire et de préférer les chiffres ainsi obtenus à ceux que l'on calcule au moyen des chaleurs de combustion.

Un autre point qu'on ne doit jamais perdre de vue, c'est la nécessité d'envisager, dans les calculs thermiques, les corps réagissant sous des états comparables, en les considérant tous comme gazeux, ou tous comme solides. Dans les cas, malheureusement trop multipliés, où ce mode de comparaison ne peut être établi, faute de données suffisantes, on doit au moins ramener par le calcul au même état physique les composés qui se substituent les uns aux autres, de façon à éliminer l'influence des changements

d'état sur les molécules correspondantes. J'ai développé si souvent les règles à suivre à cet égard, qu'il suffira d'en rappeler ici la nécessité.

Observons enfin que l'étude des combinaisons organiques est plus favorable que celle des combinaisons minérales à l'établissement de lois numériques; en raison de l'identité de leurs éléments, de l'existence de séries parallèles de corps possédant des fonctions similaires et, dans chacune de ces séries, de la tendance à la proportionnalité qui existe entre les variations des poids moléculaires et celles des propriétés physiques ou chimiques qui dépendent des masses relatives (ce *Recueil,* 3e série, t. XLVIII, p. 346; 1856).

Ces vues, que j'avais à peine ébauchées il y a trente ans, dans un premier Travail (ce *Recueil,* 4e série, t. V, p. 329 à 442) prennent de jour en jour plus de développement parmi les chimistes; aussi m'a-t-il paru utile de résumer les données qui répondent à l'état présent de la Science.

Je m'attacherai surtout aux relations numériques, afin de me renfermer dans un cadre bien défini; renvoyant, pour les questions de Mécanique chimique proprement dite, à mon *Essai de Mécanique chimique,* publié en 1879, et aux nombreux Mémoires que j'ai consacrés à cet ordre de problèmes.

Les comparaisons numériques que je me propose de faire seront présentées à un double point de vue : étude des fonctions et étude générale des réactions. Je m'attacherai dans le présent Mémoire aux carbures d'hydrogène, point de départ de toute synthèse.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

§ I. — *Formation par les éléments.*

1. L'union du carbone et de l'hydrogène a lieu directement, sous l'influence de l'arc électrique; elle s'accomplit

entre ces deux éléments, amenés tous deux à l'état gazeux; enfin elle détermine leur combinaison à atomes égaux, en formant le protohydrure de carbone, autrement dit l'acétylène

$$2(C + H) = (CH)^2.$$

Ce carbure, à son tour, s'unit directement vers la température du rouge sombre avec l'hydrogène, à volumes égaux, avec condensation de moitié, pour former le bihydrure de carbone, autrement dit l'éthylène

$$(CH)^2 + H^2 = (CH^2)^2.$$

L'éthylène ensuite se combine directement vers 450° et au-dessus avec l'hydrogène, encore à volumes égaux et avec condensation de moitié, pour produire le trihydrure de carbone, autrement dit le méthyle ou éthane

$$(CH^2)^2 + H^2 = (CH^3)^2.$$

Enfin, l'éthane, chauffé au rouge avec l'hydrogène, donne lieu à des phénomènes d'équilibre, dans lesquels apparaissent à la fois l'éthylène et l'acétylène, produits par des réactions de dissociation régressive, ainsi que le formène, résultat d'une combinaison plus avancée, lequel constitue le terme extrême de la saturation

$$(CH^3)^2 + H^2 = 2CH^4.$$

Cette dernière réaction contraste avec les précédentes, parce qu'elle a lieu sans condensation, c'est-à-dire suivant la même loi que les combinaisons des radicaux simples, ou du cyanogène

$$Cl^2 + H^2 = 2HCl,$$
$$(CAz)^2 + H^2 = 2H(CAz).$$

Nous avons déjà examiné dans un autre numéro du présent Recueil (7ᵉ série, t. IV, p. 159) les phénomènes thermiques qui accompagnent les combinaisons succes-

sives du carbone et de l'hydrogène. En fait, le premier hydrure, à partir du carbone *dans son état actuel* (diamant), serait formé avec une absorption de chaleur considérable

$$2C + 2H = (CH)^2 : -58^{Cal},1.$$

Puis ce premier hydrure engendre les autres carbures avec dégagement de chaleur, jouant à leur égard le rôle d'un véritable radical actif; ce qui explique le caractère exothermique et direct des combinaisons successives de l'hydrogène

$$(CH)^2 + H^2 = (CH^2)^2 : +43^{Cal},5,$$
$$(CH^2)^2 + H^2 = (CH^3)^2 : +37,9,$$
$$(CH^3)^2 + H^2 = 2CH^4 : +14,5.$$

2. L'acétylène étant endothermique, à la température ordinaire, est susceptible de détoner, en se résolvant en carbone et hydrogène, sous l'influence d'une amorce au fulminate de mercure, ainsi que je l'ai constaté. Cependant sa formation directe, dans les conditions où elle s'effectue, à une très haute température, paraît répondre à un dégagement de chaleur, parce qu'elle a lieu sur le carbone gazeux, c'est-à-dire qu'elle comprend en plus la chaleur nécessaire pour transformer le carbone, corps solide et terme extrême de polymérisations successives [1], en carbone gazeux, ramené à l'état atomique, ou plutôt moléculaire (C^2). La chaleur ainsi dégagée, dans la formation électrique de l'acétylène par deux atomes de carbone, serait supérieure à $+26^{Cal}$ et même à $+40^{Cal}$: tous les autres carbures d'hydrogène dégageraient en plus cette quantité dans leur formation à partir des éléments gazeux.

Telles sont les considérations auxquelles donne lieu la formation synthétique des premiers carbures d'hydrogène, envisagée uniquement au point de vue des proportions multiples.

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. IX, p. 475-478.

3. Mais ces carbures sont le point de départ d'un nombre indéfini de composés plus compliqués, formés par leurs combinaisons et substitutions réciproques entre eux et avec l'hydrogène.

La condensation du carbone dans ces composés va s'élevant sans cesse. Le caractère endothermique ou exothermique de ces composés, évalué depuis les éléments, dépend de la somme des phénomènes accomplis lors de ces réactions successives ([1]).

Ajoutons que tous ces carbures s'unissent également avec l'hydrogène et l'azote, pour constituer l'ensemble des combinaisons organiques. De là résulte la nécessité d'envisager de plus près les lois qui président à ces diverses synthèses et transformations, lois qui donnent lieu à un grand nombre de considérations nouvelles et importantes, au point de vue thermochimique.

Je présenterai d'ailleurs ces relations sous leur véritable jour, c'est-à-dire en envisageant surtout l'ordre de grandeur relative des quantités de chaleur mises en jeu, sans chercher à les transformer dans tous les cas, et par des rapprochements forcés, en ces prétendues constantes absolues, dont la recherche a trop souvent faussé les résultats expérimentaux.

C'est à ce point de vue que nous allons maintenant nous placer. Rappelons d'ailleurs que la combinaison directe de l'hydrogène libre avec les autres corps n'a lieu le plus souvent qu'à une température voisine du rouge sombre. Il en résulte que la plupart des hydrogénations qui vont être signalées ne s'effectuent pas directement; les carbures qui renferment plus de deux atomes de carbone, ainsi que leurs hydrures, n'étant pas d'ordinaire stables en même temps à ces hautes températures. Les

---

([1]) *Voir* mon Mémoire *Sur la théorie des corps pyrogénés* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. IX, p. 472).

chiffres qui suivent n'en ont pas moins leur intérêt, comme définissant le travail accompli dans les réactions directes, travail qui concourt à la réalisation des réactions indirectes, auxquelles on a généralement recours, et qui en règle l'emploi. Les valeurs thermiques interviennent également pour définir la constitution des corps.

§ II. — *Combinaison des carbures avec l'hydrogène.*

1. Examinons d'abord la combinaison des carbures d'hydrogène avec l'hydrogène, ainsi que leur formation, en sens inverse, par élimination d'hydrogène aux dépens de carbures plus hydrogénés : nous nous attacherons principalement aux carbures susceptibles d'être transformés réellement les uns dans les autres, par voie directe ou médiate.

L'acétylène, avons-nous dit, se combine directement avec son propre volume d'hydrogène, en formant l'éthylène; lequel se combine de nouveau avec son volume d'hydrogène, en formant l'éthane. Ces deux combinaisons s'effectuent à une température relativement basse et dans des conditions simples, surtout pour la seconde réaction. Elles ne donnent lieu à aucun changement dans la condensation du carbone; contrairement à ce qui arrive lors de la saturation complète par l'hydrogène, phénomène accompagné par un changement de condensation du carbone. En d'autres termes, l'acétylène, l'éthylène, l'éthane font partie d'une même série renfermant deux atomes de carbone dans la molécule; tandis que le formène appartient à une autre série, qui n'en renferme qu'un seul. C'est ce que nous traduirons en disant que l'acétylène possède une capacité de saturation, représentée par deux unités moléculaires : c'est un carbure incomplet du second ordre; l'éthylène, à son tour, est un carbure incomplet du premier ordre.

On peut exprimer ces relations en écrivant la formule des carbures avec des vides

$$C^2H^2(-)(-),\quad C^2H^4(-),\quad C^2H^6,$$

chacun des vides étant susceptible d'être rempli, soit par de l'hydrogène H^2, soit par du chlore Cl^2, soit par une molécule quelconque simple ou composée.

Dans la notation atomique, on écrit encore les formules de tous ces composés, en exprimant la saturation du carbone, élément tétratomique, soit par l'hydrogène, soit par le carbone lui-même, dans le cas où la molécule composée renferme plusieurs atomes de carbone :

$$CH^4 \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix}$$

Les relations thermochimiques qui vont être exposées répondent à ces relations bien connues, quelle que soit la notation qui les exprime. Observons cependant que la dernière notation, qui suppose des saturations internes, ne rend bien clairement compte que de la limite de saturation observée dans l'éthane. Mais elle ne fait pas nettement comprendre l'existence des combinaisons successives et des dégagements de chaleur correspondants; à ce point de vue, elle est moins avantageuse que la première notation, qui écrit les vides et le caractère incomplet des carbures successifs.

Parmi les nombreuses séries de carbures susceptibles d'être ainsi formées par saturation successive au moyen de l'hydrogène, sans changement dans la condensation du carbone, un petit nombre ont été étudiés au point de vue thermochimique. Nous examinerons d'abord ceux qui se comportent nettement comme des composés incomplets, régulièrement saturables; puis nous parlerons de ceux qui se distinguent par une sorte de saturation interne plus ou moins caractérisée, c'est-à-dire par des liaisons multiples

plus étroites entre leurs divers atomes de carbone : ce sont les carbures cycliques.

Composés incomplets proprement dits.

1° Nous rappellerons d'abord notre série fondamentale à deux atomes de carbone

$C^2H^2(-)(-)$ fixe H^2 en dégageant $+43^{Cal},5$
$C^2H^4(-)$ fixe H^2 » $+37^{Cal},9$

Soit pour $2H^2$.......... $+81^{Cal},4$ ou $+40,7\times 2$

2° La théorie indique qu'il devrait exister dans la série monocarbonée, à côté du formène CH^4, un carbure plus simple CH^2 (—), le méthylène, dont l'union avec l'hydrogène produirait le formène

$$CH^2 + H^2 = CH^4.$$

Mais ce carbure n'a jamais pu être isolé jusqu'à présent. Sa formation par les éléments

$$C + H^2 = CH^2$$

devrait répondre à une absorption voisine de -20^{Cal}, d'après les analogies.

3° Soit maintenant la série tricarbonée, autrement dite série propylique ([1]). Aux trois termes normaux, répondent les dégagements de chaleur suivants :

Allylène : $C^3H^4(-)(-) + H^2 = C^3H^6$: $+43^{Cal},2$
Propylène : $C^3H^6(-) + H^2 = C^3H^8$: $+39^{Cal},9$

Soit pour $2H^2$ (propane)......... : $+83^{Cal},1$ ou $+41,5\times 2$

Les nombres observés sont très voisins de ceux de la série bicarbonée, comme les analogies permettaient de le

(1) $C^3 + H^8 = C^3H^8$: $+30^{Cal},5$
$C^3 + H^6 = C^3H^6$ (propylène) : $-9,4$
$C^3 + H^6 = C^3H^6$ (triméthylène) : $-17,1$
$C^3 + H^4 = C^3H^4$: $-52,6$

prévoir. Observons ici qu'il existe un carbure isomère du propylène, le triméthylène, qui donnerait lieu à des valeurs différentes : on y reviendra plus loin.

4° Dans la série quadricarbonée, deux carbures ont été étudiés au point de vue thermochimique, un butane et un butylène (1); on aurait, d'après les chiffres observés :

$$C^4H^8(-) + H^2 = C^4H^{10} : +32^{Cal},4.$$

Tous les corps signalés jusqu'ici sont gazeux.

Le nombre signalé en dernier lieu est plus faible que les précédents, pour une réaction similaire : ce qui tient sans doute à ce que les carbures étudiés n'ont pas une constitution exactement comparable à celle des carbures dérivés de l'éthylène, ou du propylène. En effet, le butane dont il s'agit est regardé comme un isopropylméthane

```
CH³
|  /H
C<
|  \CH³
CH³
```

et le butylène comme un isobutylène

```
CH³
|
C — CH³.
||
CH²
```

C'est-à-dire que ces deux carbures, tout en se rattachant entre eux par leur constitution, renferment une chaîne latérale. Cette circonstance tendrait, d'après les chiffres observés, à diminuer la chaleur dégagée par la fixation d'une molécule d'hydrogène.

Les conditions seraient encore plus compliquées, si l'on comparait la chaleur de transformation de deux carbures

(1) $C^4 + H^{10} = C^4H^{10} : +35^{Cal},0$
$C^4 + H^8 = C^4H^8 \text{ (iso)} : +2,6$

ayant une constitution différente, par exemple celle du butane normal en isobutylène (ou réciproquement)

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}, \quad \text{en} \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C - CH^3, \\ \| \\ CH^2 \end{array}$$

ou celle de l'isopropylméthane en divers butylènes :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ |\;\; H \\ C\!\!<\quad \\ |\;\; CH^3 \\ CH^3 \end{array}, \qquad \begin{array}{c} \text{Butylène normal.} \\ CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array}, \qquad \begin{array}{c} \text{Pseudobutylène.} \\ CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

A fortiori, s'il s'agissait d'un butylène cyclique, c'est-à-dire relativement saturé, tel que

$$\begin{array}{ccc} CH^2 & - & CH^2 \\ | & & | \\ CH^2 & - & CH^2 \end{array}.$$

Dans ces divers cas, la fixation, ou l'élimination, de l'hydrogène comprendrait deux ordres de travaux, les uns répondant à cette fixation même, les autres au changement de type moléculaire et, dans le dernier exemple, au changement de saturation. Pour tenir un compte distinct de ces différents travaux, il faudrait envisager chaque genre de constitution, et étudier les liaisons de système; ou, pour parler un langage plus expérimental, le caractère des équations génératrices des divers carbures. Mais les données thermiques ne sont pas assez nombreuses aujourd'hui pour rendre fructueuses de semblables comparaisons.

5° C'est ici le lieu d'insister sur la constitution spéciale du triméthylène, carbure isomérique avec le propylène. Le triméthylène a été regardé comme un carbure cyclique. A ce titre, il devrait avoir une chaleur de formation

plus grande que le propylène et, par conséquent, dégager moins de chaleur en formant des composés isomériques. C'est cependant le contraire qui a été constaté dans les deux cas : je dis par expérience. En fait, la chaleur de formation du triméthylène C^3H^6 étant $-17^{Cal},1$, c'est-à-dire inférieure de $-7,7$ à celle du propylène $(-9,4)$: son changement en propane dégagerait dès lors $+47^{Cal},6$, au lieu de $+39^{Cal},9$. Or cet excès thermique se retrouve dans les combinaisons parallèles des deux carbures, soit avec le brome, soit avec l'acide sulfurique; ainsi qu'il résulte des mesures directes de la chaleur développée dans ces diverses réactions. Cette isomérie n'appartient donc point à la famille des carbures cycliques. Elle constitue en réalité une isomérie spéciale, l'*isomérie dynamique*; le triméthylène possédant un excès d'énergie, qu'il perd au moment où il entre en combinaison.

6° Des relations pareilles existent entre le térébenthène $C^{10}H^{16}$ et ses isomères, les camphènes : le térébenthène ayant une chaleur de formation égale à $+4^{Cal},2$ (liquide) et le camphène inactif à $+27^{Cal},2$ (état solide). En outre, cette différence répond, comme dans le cas du triméthylène, à un excès thermique dégagé dans la formation du chlorhydrate de térébenthène, sur celle du chlorhydrate de camphène isomérique.

Si nous nous reportons aux phénomènes d'hydrogénation, nous devons observer que le térébenthène et le camphène, $C^{10}H^{16}$ sont des dérivés par condensation d'un carbure C^5H^8. A ce titre, ils offrent une relation étroite avec le diamylène $(C^5H^{10})^2$. Or, la fixation de $2H^2$ sur le térébenthène, pour le changer en diamylène, dégagerait $+32^{Cal},6$ ou $+16,3 \times 2$; tandis que cette même fixation opérée sur le camphène (supposé liquide), produirait seulement : $+9^{Cal},6 + F$ (F étant la chaleur de fusion du camphène). A la vérité, il faudrait tenir compte dans ces calculs de la chaleur répondant à une perte dans

la capacité de saturation; car le diamylène est un carbure incomplet du premier ordre; tandis que le véritable dihydrure de camphène, son isomère, tel que je l'ai obtenu au moyen de l'acide iodhydrique, est un carbure cyclique, relativement saturé.

Poursuivons l'examen des séries de carbures dans lesquelles l'élimination, ou la fixation, de l'hydrogène a été réalisée expérimentalement.

7° Tels sont l'hexane, C^6H^{14}, le diallyle, C^6H^{10}, et le dipropargyle, C^6H^6, ces carbures étant envisagés sous forme gazeuse (1), et transformables par déshydrogénation successive :

C^6H^6 (—)(—)(—)(—)	$+2H^2 = C^6H^{10}$(—)(—)	$+87,3$ ou $+43,6\times2$
C^6H^{10}(—)(—)	$+2H^2 = C^6H^{14}$	$+40,1$ ou $+20,0\times2$
Somme.........................		$+127^{Cal},7$ ou $+31,9\times4$

Le premier chiffre répond sensiblement à ceux de l'acétylène et de l'allylène; le caractère incomplet du dipropargyle, C^6H^6 (—)(—)(—)(—), n'étant pas moins manifeste que celui de l'acétylène. Mais la décroissance pour le second chiffre est plus notable; conformément à ce qui arrive en général pour les suites de combinaisons en proportions multiples.

Les formules développées, que l'on admet d'ordinaire, sont les suivantes :

Dipropargyle.	Diallyle.	Hexane.
CH ≡ C — CH² — CH² — C ≡ CH	CH² = CH — CH² — CH² — CH = CH²	CH³ — CH² — CH² — CH² — CH² — CH³

(1)
$C^6 + H^{14} = C^6H^{14}$ (hexane normal)...... $+57,6 - W$
$C^6 + H^{14} = C^6H^{14}$ (diisopropyle)......... $+49,9$
$C^6 + H^{10} = C^6H^{10}$ (diallyle).............. $+6,5$
$C^6 + H^6 = C^6H^6$ (dipropargyle)........ $-80,8$

W est la chaleur de vaporisation inconnue de l'hexane, laquelle est voisine de 7^{Cal}.

Les fixations d'hydrogène envisagées ici répondraient dès lors à un phénomène normal, sans transposition interne.

C'est ici le lieu d'observer que la fixation de l'hydrogène (ou son élimination, prise en signe contraire) répond sensiblement au même chiffre quand on aboutit au diisopropyle,

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \diagup CH^3 \\ C \\ | \diagdown H \\ | \diagup H \\ C \\ | \diagdown CH^3 \\ CH^3 \end{array},$$

la chaleur de formation de ce carbure étant sensiblement la même que celle de l'hexane, rapporté au même état physique. Or il s'agit ici de deux carbures également saturés, quoique de constitution différente : cette différence entre les isomères ne se traduit pas ici d'une façon marquée dans leurs chaleurs de formation.

Observons pareillement que le diméthyldiacétylène, carbure solide, isomère du dipropargyle, et dont la capacité de saturation est la même, d'après la formule

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ C & \equiv C - C \equiv & C \end{array}$$

offre une chaleur de formation (à l'état solide) égale à $-75^{Cal},5$, c'est-à-dire à peine différente du dipropargyle gazeux ($-80,8$); surtout si l'on observe que la valeur absolue de la première est diminuée des chaleurs de liquéfaction et de solidification. Il en résulte que la première fixation d'hydrogène sur ce carbure, pour former du diallyle, devrait dégager à peu près la même quantité de chaleur que sur le dipropargyle; les transpositions intérieures des atomes entre le dipropargyle et son isomère fournissant des travaux compensés.

On voit plus clairement encore la cause de ces rapprochements et de ces différences, si l'on compare le diallyle et le tétrahydrobenzol, carbures isomères, tous deux représentés par les rapports C^6H^{10}. En effet, la chaleur de formation du tétrahydrobenzol l'emporte de $+12^{Cal},3$ sur celle du diallyle.

Ceci répond bien à la constitution différente des deux carbures et surtout à la saturation relative plus avancée du tétrahydrobenzol, qui est un carbure cyclique : les travaux de transformation d'un carbure dans son isomère seraient ici plus compliqués, puisqu'ils comporteraient la rupture de l'anneau cyclique, phénomène comparable à une décomposition. Ces travaux d'ailleurs peuvent être accomplis en fait par voie indirecte, en ramenant le tétrahydrobenzol à l'état d'hexane, que l'on métamorphosera ensuite en sens inverse.

En résumé, l'étude de ce groupe de carbures incomplets fournit des relations remarquables ; mais elle réclame une recherche plus approfondie, surtout si on veut le comparer avec le suivant.

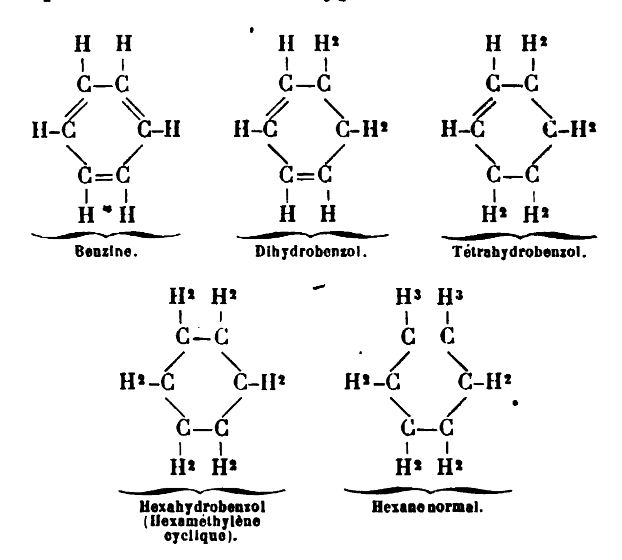
8° Examinons maintenant la benzine et les hydrures de benzine, carbures isomères des précédents, mais avec des constitutions bien différentes; car chacun d'eux est réputé un carbure cyclique, c'est-à-dire relativement saturé. D'après leurs chaleurs de formation, on aurait, pour ces carbures, dans l'état liquide :

		Cal	
Benzine	$C^6H^6 + H^2 = C^6H^8$:	$-\ 2,1$ [1]	
Dihydrobenzol	$C^6H^8 + H^2 = C^6H^{10}$:	$+ 25,0$	$+ 50,7$ ou $+ 16,9 \times 3$.
Tétrahydrobenzol..	$C^6H^{10} + H^2 = C^6H^{12}$:	$+ 27,8$	
Hexahydrobenzol..	$C^6H^{12} + H^2 = C^6H^{14}$:	$+ 11,0$	
		$+ 61,7$ ou $+ 15,4 \times 4$.	

(1) D'après mes mesures relatives à la benzine — et celles de M. Stohmann pour les hydrures. Pour la combustion de la benzine, ce savant

Ces hydrogénations successives n'ont pas lieu directement; mais elles s'effectuent sous l'influence plus ou moins énergique de l'acide iodhydrique. La dernière même est plus difficile, car elle rompt définitivement avec l'anneau cyclique, en régénérant l'hexane, terme extrême de saturation. Cependant on l'accomplit également en poussant la réaction hydrogénante à l'extrême, ainsi que je l'ai démontré dans une étude spéciale et par des analyses précises (1).

D'après les formules développées, on aurait



---

donne un chiffre peu différent, qui conduit à une très petite valeur positive.

J'admets pour cette série :

		Cal
$C^6 + H^6 = C^6H^6$ liq.	:	$-$ 4,1; gaz : $-$ 11,3; solide : $-$1,8
$C^6 + H^8 = C^6H^8$ liq.	:	$-$ 6,2
$C^6 + H^{10} = C^6H^{10}$	:	+ 18,8
$C^6 + H^{12} = C^6H^{12}$	:	+ 46,6
$C^6 + H^{14} = C^6H^{14}$ liq.	:	+ 57,6

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XV, p. 154.

On remarquera combien sont peu réguliers les phénomènes thermiques accomplis dans ces hydrogénations successives : le premier étant à peu près nul, sinon négatif, tandis que les autres sont positifs, avec des valeurs notables. La seconde et la troisième hydrogénation répondent à peu près aux chiffres observés avec le diallyle.

La valeur moyenne est en définitive moindre dans la série des hydrures de benzine que dans la série isopropylique; ce qui correspond à la difficulté plus grande des hydrogénations et à la nécessité de détruire successivement les liaisons internes de la benzine, diffficulté surtout marquée lors de la régénération de l'hexane. Mais il paraît difficile de tirer de là des constantes numériques.

La première hydrogénation répondant à la conservation à peu près totale de l'énergie du système, benzine et hydrogène, on conçoit la facilité relative avec laquelle elle s'accomplit sous l'influence de l'effluve électrique : circonstance où elle est d'ailleurs accompagnée par une condensation polymérique (1).

Poursuivons cette étude de l'hydrogénation des carbures d'hydrogène sur des exemples analogues.

9° Dans la série du toluène, nous possédons des données pour ce carbure, pour son hexahydrure et pour l'heptane, tous dans l'état liquide (2).

$$C^7H^8 + 3H^2 = C^7H^{14} : +45,8 \text{ ou } +15,3 \times 3$$
$$C^7H^{14} + H^2 = C^7H^{16} : +11,7$$
$$+57,5 \text{ ou } +14,4 \times 4.$$

(1) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 382; ce Recueil, 5e série, t. X, p. 66.

(2) $C^7 + H^8 = C^7H^8$ gaz $-5,4$; liq .... $+2^{Cal},3$

Ces chiffres sont bien ceux d'un homologue de la benzine, offrant un excédent de 6^{Cal}.

$C^7 + H^{14} = C^7H^{14}$ liq .... $+48,1$

Ces valeurs sont fort voisines de celles observées dans la série de la benzine; elles offrent d'ailleurs une inégalité pareille. La rupture de l'anneau cyclique répond au même nombre.

Il en est autrement si l'on compare les chiffres obtenus pour la propylbenzine (et isomères) et le nonaphtène [1]

$$C^9H^{12} + 3\,H^2 = C^9H^{18} : +72^{Cal},1 \quad \text{ou} \quad +24,0 \times 3;$$

l'intervalle thermique est ici bien plus considérable; ce qui semble indiquer dans le nonaphtène une constitution différente des hexahydrures benzéniques.

10° *Série éthylbenzénique.* — Ici nous rentrons dans l'ordre des carbures éthyléniques, pour les faits observés du moins. Si l'on admet pour l'éthylbenzine la même valeur que pour les xylènes, comme première approximation, on aura [2]

$$\text{Styrolène.} \quad C^8H^8 + H^2 = C^8H^{10} : +31^{Cal},2,$$

nombre qui doit être rapproché de l'hydrogénation des carbures éthyléniques. En effet, il est à peine plus faible que pour l'éthylène (+ 37,9). Au contraire, il s'écarte extrêmement de l'hydrure de benzine : ce qui montre la grande diversité des deux réactions; le styrolène étant un carbure incomplet, C^8H^8 (—), et la fixation d'hydrogène ayant lieu dans une chaîne latérale.

11° La série camphénique donne lieu à des rapproche-

---

(1) $C^9 + H^{12} = C^9H^{12}$ (propylb.) gaz + 5,5; liq.... + 14,1
$C^9 + H^{10} = C^9H^{10}$ (iso) liq.................... + 12,8
$C^9 + H^{12} = C^9H^{12}$ (mésitylène) liq............ + 11,1
$C^9 + H^{18} = C^9H^{18}$ (nonaphtène) liq........... + 86,5
» (iso)...................... + 85,5

(2) $C^8 + H^{10} = C^8H^{10}$ xylène (ortho) liq.... + 15,2
» (méta) gaz —6,8; liq. + 15,1
» (para) liq.......... + 15,1
$C^8 + H^8 = C^8H^8$ styrolène liq.......... — 16,1

ments plus variés, à cause des changements de constitution et de saturation qui existent dans les carbures rattachés à cette série. Mais les phénomènes d'hydrogénation n'y peuvent pas, jusqu'à présent, être discutés au point de vue thermique, faute de données pour les carbures qui se rattachent normalement à cette série (¹), carbures obtenus par la réaction directe de l'acide iodhydrique. Tels sont :

L'hydrure de camphène.	$C^{10}H^{16}(-) + H^2 = C^{10}H^{18}$.
L'hydrure de terpilène..	$C^{10}H^{16}(-)(-) + 2H^2 = C^{10}H^{20}$.
Et le carbure saturé....	$C^{10}H^{22}$.

La seule relation expérimentale susceptible de discussion thermochimique dans l'ordre actuel est la transformation du camphène en cymène, par oxydation,

$$C^{10}H^{16} - H^2 = C^{10}H^{14};$$

transformation par laquelle on passe de la série camphénique à la série benzénique (²), dont la constitution est

---

(¹) Voir mes expériences, *Bull. de la Soc. Chim.*, t. XI, p. 15; 1869. L'hydrure de terpilène est le premier carbure connu de la série cyclique : j'en ai signalé dès le début la grande stabilité, et j'ai établi sa transformation en $C^{10}H^{22}$, par les mesures relatives à l'iode mis en liberté dans sa réaction sur l'acide iodhydrique saturé.

(²) $C^{10} + H^{20} = C^{10}H^{20}$	(diamylène) gaz : + 29,9 ; liq....	+ 36,8
$C^{10} + H^{10} = C^{10}H^{18}$	(menthène) liq.................	+ 40,9
$C^{10} + H^{10} = C^{10}H^{16}$	(camphène) solide, inactif......	+ 27,2
»	térécamphène..................	+ 28,3
»	bornéocamphène................	+ 24,7
»	citrène (terpilène) gaz + 12,2 ; liq.	+ 21,7
»	térébenthène gaz — 5,2 ; liq.....	+ 4,2
$C^{10} + H^{14} = C^{10}H^{14}$	tétraméthylbenz. solide.........	+ 32,1
»	propyltoluène ortho liq.........	+ 19,9
»	» para (cymol) liq..	+ 13,5
»	» iso (1.3) liq......	+ 15,9

$C^{10} + H^8 = C^{10}H^8$ naphtaline liq. — 27,4 ; sol. — 22,8.

toute différente. On aurait, d'après le calcul, pour ce cymène,

$$C^{10}H^{14} \text{ liq.} + H^2 = C^{10}H^{16} \text{ sol.} : + 13^{Cal},7.$$

Ce nombre est fort voisin de celui qui répond à la rupture de l'anneau cyclique, lors du passage de l'hexaméthylène à l'hexane (*voir* p. 509).

Remarquons encore que la transformation de la naphtaline en diéthylbenzine

$$C^{10}H^8 \text{ liq.} + 3\,H^2 = C^{10}H^{14} \text{ liq.}$$

dégagerait $+ 43^{Cal},4$; ou $+ 14,5 \times 3$, valeur voisine de la précédente.

Du camphène au menthène, on aurait également

$$C^{10}H^{16} \text{ sol.} + H^2 = C^{10}H^{18} \text{ liq.} : + 13^{Cal},7$$

avec un changement analogue dans la capacité de saturation. Mais cette transformation n'a pas été réalisée. La constitution de plusieurs de ces corps est mal connue et les phénomènes sont trop complexes pour être poursuivis davantage, sans de nouvelles études.

Observons cependant que si nous passions du menthène au diamylène, nous aurions

$$C^{10}H^{18} + H^2 = C^{10}H^{20} : - 4^{Cal},1.$$

Ce changement de constitution aboutirait ainsi à une valeur négative, précisément comme avec le premier hydrure de benzine (p. 509).

On aurait des divergences plus frappantes encore, si l'on faisait entrer en ligne le térébenthène, qui résulte d'une isomérie spéciale, ainsi qu'il a été dit plus haut.

12° Voici, au contraire, un dernier groupe de carbures, dérivés du toluène doublé, carbures très dignes d'intérêt parce qu'ils sont transformables directement les uns des autres par déshydrogénation, à la façon de la série acétylénique.

Les formules de constitution admises pour ces trois carbures sont les suivantes (¹) :

Tolane.	Stilbène.	Dibenzyle.
$C^6H^5 \; C^6H^5$	$C^6H^5 \; C^6H^5$	$C^6H^5 \; C^6H^5$
$C \equiv C$	$CH = CH$	$CH^2 - CH^2$

Or l'on a

	Cal
Tolane $C^{14}H^{10}(-)(-) + H^2 = C^{14}H^{12}(-)$.	$+25,6$
Stilbène $C^{14}H^{12}(-) + H^2 = C^{14}H^{14}$ (dibenzyle)	$+21,1$
	$+46,7$ ou $+23,3 \times 2$

Les deux valeurs successives sont voisines entre elles, avec une certaine décroissance, et les relations sont semblables à celles entre l'acétylène, l'éthylène et l'éthane. Cependant on observe une diminution marquée des valeurs thermiques, qui se trouvent réduites à peu près à la moitié des chiffres observés dans la série acétylénique. Cette diminution est corrélative de l'accroissement des poids moléculaires des carbures d'hydrogène et, sans doute aussi, de la différence entre la série grasse et la série benzénique.

Les écarts seraient bien autres, si l'on rapportait la réaction aux isomères du tolane, tels que l'anthracène et le phénanthrène, carbures réputés cycliques, également cristallisés, mais dont la constitution et la capacité de saturation sont différentes :

$$C^6H^4 \left< \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right> C^6H^4 \qquad \text{Anthracène.}$$

$$\begin{matrix} C^6H^4 - C^6H^4 \\ | \qquad\quad | \\ CH = CH \end{matrix} \qquad \text{Phénanthrène.}$$

(¹)

$C^{14} + H^{14} = C^{14}H^{14}$	dibenzyle sol...........	$-27,0$
$C^{14} + H^{12} = C^{14}H^{12}$	stilbène sol............	$-48,1$
$C^{14} + H^{10} = C^{14}H^{10}$	tolane sol..............	$-73,7$
»	anthracène sol..........	$-42,4$
»	phénanthrène sol........	$-35,2$

En effet, la formation du tolane par les éléments répond à $-73^{Cal},7$; celle de l'anthracène à $-42,4$; celle du phénanthrène à $-35,2$.

Les deux dernières valeurs diffèrent à peine d'une quantité supérieure aux erreurs d'expérience; tandis que celle du tolane s'écarte considérablement, soit de $-31,5$, de la valeur trouvée pour l'anthracène. L'anthracène, notamment, pour se changer en stilbène par fixation de H^2, devrait absorber $-5^{Cal},7$; ce qui répond à l'observation faite plus haut sur la transformation du menthène en diamylène (p. 514). Ces phénomènes résultent de la rupture de l'anneau, laquelle exige un certain travail, c'est-à-dire une absorption de chaleur, qui compense et au delà la chaleur développée par la combinaison de l'hydrogène.

13° Dans les développements qui précèdent, nous avons envisagé la fixation de l'hydrogène sur les carbures, sans changement de condensation du carbone. Il paraît utile de dire maintenant un mot de cette même réaction, comparée avec la formation des combinaisons hydrogénées des radicaux minéraux, combinaisons dans lesquelles la molécule d'un corps simple, formée de deux atomes, s'unit avec une molécule d'hydrogène, également formée de deux atomes, en produisant deux molécules d'hydrure gazeux

$$Cl^2 + H^2 = 2HCl \ldots\ldots\ldots \quad +44^{Cal}$$
$$(C^2Az)^2 + H^2 = 2CAzH \ldots\ldots \quad +15^{Cal},5$$

De même, on aurait

Méthyle	$(CH^3)^2 + H^2 = 2CH^4 \ldots$	$+14,5$	Tous corps gazeux.
Isopropyle	$(C^3H^7)^2 + H^2 = 2C^3H^8 \ldots$	$+11,1$	
Allyle	$(C^3H^5)^2 + H^2 = 2C^3H^6 \ldots$	$+25,3$	
Phényle	$(C^6H^5)^2 + H^2 = 2C^6H^6 \ldots$	$+39,9$	Carbures solides.
Benzyle	$(C^7H^7)^2 + H^2 = 2C^7H^8 \ldots$	$+31,6 + 2S$ (1).	

Les deux premiers termes fournissent des valeurs voi-

(1) Chaleur de solidification du toluène.

sines entre elles, ainsi que les deux derniers. Mais la chaleur dégagée dans l'hydrogénation du méthyle et de l'isopropyle est doublée pour l'allyle, et triplée à peu près dans la série benzénique.

Cette étude sera reprise plus loin, au point de vue plus général des substitutions.

§ III. — *Combinaison intégrale entre les carbures d'hydrogène. — Polymérisation.*

1. La combinaison réciproque des carbures d'hydrogène constitue l'une des méthodes de synthèse les plus nettes et les plus fécondes. Elle s'accomplit sous l'influence de la chaleur d'une manière directe et simple, au-dessous de la température rouge, pour les carbures incomplets: spécialement pour les carbures acétyléniques, qui comprennent les principaux carbures pyrogénés [1]. Cette combinaison comprend, comme cas particulier, la polymérisation; c'est-à-dire la réunion de deux ou plusieurs molécules d'un carbure incomplet en une molécule unique.

Les combinaisons peuvent avoir lieu, d'ailleurs, suivant deux modes différents : le produit possédant une capacité de combinaison qui dérive immédiatement de celle des composants ; ou bien le produit ayant perdu une portion, voire même la totalité de la saturation résiduelle (saturation interne ou cyclique). Ces diverses circonstances se traduisent par des relations thermochimiques intéressantes et que nous allons signaler.

Rappelons que les réactions directes entre les carbures libres ont lieu surtout dans les cas où interviennent l'acétylène ou ses dérivés, à cause de la grande énergie immanente dans ce carbure d'hydrogène. Mais la signification des relations thermiques n'est pas moins essentielle à connaître, non seulement pour les cas d'action directe, mais

---

[1] Ce *Recueil*, 4e série, t. IX et surtout t. XII.

dans tous les autres, parce qu'elle définit la constitution des composés, caractérise les travaux accomplis dans les transformations et permet ainsi de faire la part de la transformation elle-même, indépendamment des énergies accessoires, mises en jeu pour la provoquer.

2. *Acétylène et ses polymères.* — L'acétylène libre se combine directement avec lui-même, de façon à donner naissance au diacétylène $(C^2H^2)^2$, au triacétylène $(C^2H^2)^3$ ou benzine, au tétracétylène ou styrolène $(C^2H^2)^4$, au pentacétylène, ou hydrure de naphtaline $(C^2H^2)^5$, à l'hexacétylène ou tétrahydrure d'acénaphtène $(C^2H^2)^5$, etc. : ainsi que je l'ai constaté par expérience [1]. Le produit principal de ces polymérisations, lorsqu'on opère au-dessous de la température du ramollissement du verre, vers 400° ou 500°, est la benzine. Les relations thermiques suivantes caractérisent ces condensations :

$2C^2H^2 = C^4H^4$: non mesurée

$3C^2H^2 = C^6H^6$ benzine (état gazeux) : $+163^{Cal}$ ou $+54,3 \times 3$

$4C^2H^2 = C^8H^8$ styrolène gazeux...... $+216,3 - W$[2] ou $\left(+54,1 - \frac{W}{4}\right) \times 4$.

On voit d'après ces chiffres que la condensation de chaque molécule d'acétylène dégage environ $+54^{Cal}$ en moyenne : valeur voisine de l'énergie emmagasinée dans cette molécule $(-58^{Cal},1)$ et sensiblement supérieure à la chaleur qu'il dégage en s'unissant avec l'hydrogène, $H^2(+43^{Cal},5)$.

La simplicité de cette relation mérite d'autant plus d'être remarquée que les polymérisations précédentes répondent à des variations inégales dans la capacité de saturation ; ou, si l'on aime mieux, à des relations diffé-

---

(1) Ce *Recueil*, 4e série, t. XII, p. 52.

(2) W, chaleur de vaporisation.

rentes entre le nombre de liaisons entre les atomes de carbone successivement accumulés. Par exemple, la benzine est un corps relativement saturé; tandis que le styrolène est un carbure incomplet, analogue à l'éthylène $C^8H^8(-)$; de même l'hydrure de naphtaline $C^{10}H^8(H^2)(-)$. Nous allons retrouver ces relations sous une autre forme plus précise.

3. *Acétylène combiné avec les autres carbures.* — L'acétylène se combine directement et à volumes égaux avec une multitude d'autres carbures, tels que l'éthylène, le propylène, comme je l'ai constaté expérimentalement :

$$C^2H^2 + C^2H^4;\ C^2H^2 + C^3H^6,\ \text{etc.}$$

Mais la chaleur de formation des carbures résultants n'a été mesurée que pour le styrolène et l'acénaphtène :

$$\text{Styrolène}: C^2H^2 \text{ gaz} + C^6H^6 \text{ liq.} = C^8H^8 \text{ liq.},$$

c'est-à-dire

$$C^2H^2(-)(-) + C^6H^6 = C^2H^2(C^6H^6)(-), \text{ dégage}\ldots \quad +46,1.$$

$$\text{Acénaphtène } C^2H^2 \text{ gaz} + C^{10}H^8 \text{ sol.} = C^{12}H^{10} \text{ sol. } (^1),$$

c'est-à-dire

$$C^2H^2(-)(-) + C^{10}H^8(-)(-)$$
$$= C^2H^2(C^{10}H^8)(-)(-)(-), \text{ dégage}\ldots \quad +36^{Cal},3.$$

La chaleur dégagée est moindre que dans le cas précédent, pour une réaction similaire.

On remarquera que la chaleur dégagée par une molécule d'acétylène combinée va en diminuant, à mesure que le poids moléculaire du carbure combiné à l'acétylène est plus considérable. On a, en effet, l'état physique du car-

---

(1) $C^{12} + H^{10} = C^{12}H^{10}$, acénaphtène sol.: $-44,6$.

bure combiné étant le même que celui du composé résultant,

Pour 2 C^2H^2 combinés avec C^2H^2 gaz, formant un composé gazeux, la benzine....	$+163^{Cal}$ ou $+81,5\times2$
Pour C^2H^2 combiné à C^6H^6 liq., composé liq.	$+ 46,3$
Pour C^2H^2 combiné à $C^{10}H^8$ sol., composé sol.	$+ 36,3$.

4. *Autres carbures incomplets.* — Il est probable qu'il existe beaucoup d'autres carbures que l'acétylène, susceptibles d'entrer en combinaison directe.

En effet, cette propriété doit appartenir également aux carbures polymérisables par la chaleur, lesquels se combinent ainsi à une température inférieure au rouge avec leur propre molécule : il est probable qu'ils doivent s'unir aussi avec les autres molécules du même ordre; les molécules qui entrent ainsi en combinaison étant d'ailleurs celles des carbures incomplets.

Tel est le cas, notamment, de l'amylène changé en diamylène, ce qui a lieu en fait sous l'influence de la chaleur seule :

$C^5H^{10}(-) + C^5H^{10}(-)$
$= C^{10}H^{20}(-)$, dégage ... $+15^{Cal},3$ (tous corps gazeux);
$+11^{Cal},8$ (tous corps liquides).

Tel est aussi le cas des carbures camphéniques, carbures polymères, en tant que dérivés de C^5H^8, carbure monomère, susceptible de les produire expérimentalement

$$2C^5H^8 = C^{10}H^{16}; \quad 3C^5H^8 = C^{15}H^{24}; \quad 4C^5H^8 = C^{20}H^{32};$$

mais jusqu'ici on ne possède aucune mesure, autre que celles relatives à $C^{10}H^{16}$, pour cette série; son étude soulève d'ailleurs des questions d'isomérie spéciale.

L'acide sulfurique et divers autres agents sont susceptibles de provoquer des polymérisations et des combinaisons réciproques du même ordre. C'est là un sujet qu'il

convient de signaler aux expérimentateurs thermochimiques; car nous possédons trop peu de données pour y insister. Il suffit de signaler ces problèmes, pour en comprendre l'intérêt.

5. *Méthylène et carbures éthyléniques* C^nH^{2n}. — Les carbures éthyléniques, à la série desquels appartient d'ailleurs l'amylène, soulèvent des questions d'une haute importance en Chimie organique. En effet, ces carbures se produisent simultanément dans un grand nombre de réactions pyrogénées, particulièrement lorsqu'on distille les sels alcalins des acides gras $C^nH^{2n}O^2$, circonstances où ces carbures résultent de la condensation du formène naissant

$$\left\{ \begin{array}{l} CH^4 - H^2 = CH^2, \\ nCH^2 = C^nH^{2n}. \end{array} \right.$$

J'ai constaté, en effet, que le formène libre, chauffé au rouge, fournit par perte d'hydrogène (1) les trois carbures $(CH^3)^2$, $(CH^2)^2$, $(CH)^2$ (*voir* p. 498); notamment l'éthylène

$$2CH^4 = C^2H^4 + 2H^2,$$

qui peut être regardé comme le polymère du méthylène

$$2CH^2 = C^2H^4.$$

J'ai obtenu d'ailleurs, en même temps, le propylène, C^3H^6, et des carbures plus condensés

$$3CH^2 = C^3H^6 \quad \text{ou} \quad CH^2 + C^2H^4 = C^3H^6.$$
$$4CH^2 = C^4H^8 \quad \text{ou} \quad CH^2 + C^3H^6 = C^4H^8, \text{ etc.}$$

Ces condensations sont semblables à celles de l'acétylène; sauf cette différence que le méthylène libre n'a pu être isolé jusqu'à ce jour. Ces faits peuvent être exprimés, en disant que les carbures polyméthyléniques C^nH^{2n} résultent de la condensation du méthylène naissant, au même

(1) Ce Recueil, 5e série, t. XVI, p. 151.

titre que les carbures polyacétyléniques $C^{2n}H^{2n}$ résultent de la condensation de l'acétylène libre.

J'ai observé le même résultat dans la distillation sèche des sels organiques les plus simples, tels que les acétates et les formiates, sels qui produisent en abondance du formène (¹) :

Ac. acétique : $C^2H^4O^2 = CH^4 + CO^2$
Ac. formique : $4C\ H^2O^2 = CH^4 + CO^2 + 2(CO^2 + H^2O)$,

Or ce formène donne aussi, par ses condensations accomplies au moment de la réaction pyrogénée, la série polyméthylénique C^nH^{2n}.

Examinons les relations thermochimiques qui caractérisent ces condensations.

Le méthylène n'ayant pas été isolé, nous ignorons sa chaleur de formation par les éléments. D'après les analogies, déduites de la comparaison entre l'éthylène et le propylène, on aurait

$$C + H^2 = CH^2 \text{ gaz} \dots \quad -20^{Cal} \text{ environ,}$$

valeur négative qui rend compte jusqu'à un certain point de l'instabilité du carbure et de sa transformation immédiate en polymères.

D'ailleurs

		Cal
$C^2 + H^4 = C^2H^4$	(éthylène gaz)....	$-14,6$
$C^3 + H^6 = C^3H^6$	(propylène gaz) .	$-9,4$
$C^4 + H^8 = C^4H^8$	(isobutylène gaz)	$+2,6$
$C^5 + H^{10} = C^5H^{10}$	(amylène gaz)..	$+7,3$

on aurait dès lors

$CH^2 + CH^2 = C^2H^4$	$+5,4$
$CH^2 + C^2H^4 = C^3H^6$	$+5,2$
$CH^2 + C^3H^6 = C^4H^8$	$+11,0$
$CH^2 + C^4H^8 = C^5H^{10}$....	$+4,7$

(¹) Ce Recueil, 3ᵉ série, t. LIII, p. 158 (1858), et t. LXVII, p. 63.

Il y a chaleur dégagée à chaque condensation. On ne saurait d'ailleurs s'attendre à une régularité parfaite; le butylène et l'amylène appartenant à des séries isomériques spéciales, que nous ne saurions caractériser d'une façon plus étroite au point de vue thermique, faute de faits. Mais le caractère général des phénomènes demeure le même dans toute la série : ce qui correspond avec ce fait non moins général que la saturation demeure normale dans toute la série polyméthylénique, tous ces carbures étant également des composés incomplets du premier ordre, d'après leur mode de génération

$$CH^2(-) + C^nH^{2n}(-) = C^{n+1}H^{2n+2}(-).$$

Tous les carbures méthyléniques peuvent d'ailleurs se combiner deux à deux, je veux dire avec un carbure identique ou différent de la même série, ainsi qu'il a été expliqué (p. 520) pour l'amylène : la capacité de saturation du carbure résultant demeure la même; c'est-à-dire qu'il constitue toujours un carbure incomplet du premier ordre.

Dans la série normale on aurait, dès lors, pour la chaleur de formation d'un carbure quelconque, pris à l'état gazeux,

$$C^n + H^{2n} = C^nH^{2n} \ldots \quad -25^{Cal},5 + 5,5n \text{ environ.}$$

Pour l'état liquide, il faut ajouter la chaleur de vaporisation W, soit 6^{Cal} à 8^{Cal} environ.

Mais dans les autres séries le coefficient thermique de n peut être un peu différent. Pour l'isobutylène, par exemple, il serait $+7,0$; entre l'amylène et le diamylène $+4,5 \times 5$. Entre l'isobutylène ($+2,6$) et l'isodibutylène ($+45$ env.) supposés gazeux, on aurait au contraire $+11^{Cal} \times 4$; ce qui semble excessif (sauf erreur d'expérience).

Observons encore que ces chiffres ne demeurent pas applicables aux isomères doués d'une capacité de saturation différente, tels que l'hexahydrobenzol C^6H^{12}, car-

bure cyclique relativement saturé. En effet, la chaleur de formation de l'hexylène normal à l'état gazeux répondrait, d'après le calcul, à $+7^{Cal},5$ environ, sóit $+14^{Cal}$ environ à l'état liquide; tandis que l'on a trouvé pour l'hexahydrobenzol liquide $+46^{Cal},6$: ce qui fait un excès de $+32^{Cal},6$, correspondant à la perte de saturation représentée par deux liaisons spéciales du système.

6. *Carbures homologues.* — C'est ici le moment de faire observer que la transformation d'un carbure d'hydrogène quelconque, C^nH^{2p}, dans son homologue prochain $C^{n+1}H^{2p+2}$ peut être regardée comme résultant de la combinaison intégrale, ou saturation, du méthylène par ce carbure

$$CH^2(-) + C^nH^{2p} = C^{n+1}H^{2p+2}.$$

De là résulte que la chaleur de formation des carbures d'hydrogène doit s'accroître en moyenne de $5^{Cal},5$ en passant d'un homologue à son homologue supérieur : ce qui est conforme à l'expérience.

Or cette transformation peut être aussi rapportée à une substitution réelle du formène à l'hydrogène, à volumes égaux,

$$CH^4 + C^nH^{2p-2}(H^2) = C^nH^{2p-2}(CH^4) + H^2,$$

ou bien à une substitution fictive du prétendu radical méthyle à un atome d'hydrogène, comme on le fait en général dans les formules atomiques d'aujourd'hui,

$$C^nH^{2p-1}.H \text{ ; étant changé en } C^nH^{2p-1}.CH^3.$$

Ce sont là, en réalité, trois formes de langage différentes, aboutissant à une déduction identique.

Mais ce sujet, envisagé au point de vue thermochimique, mérite des développements spéciaux; aussi me paraît-il utile d'étudier, à ce point de vue, les carbures homologues, et plus généralement les substitutions entre l'hydrogène et les divers carbures d'hydrogène.

§ IV. — *Substitutions entre l'hydrogène et les carbures d'hydrogène.*

Dans les formules atomiques aujourd'hui usitées, on raisonne sur les substitutions, de préférence aux combinaisons; ces substitutions ayant lieu soit entre l'hydrogène et les carbures d'hydrogène, soit entre les divers carbures. Elles s'accomplissent tantôt avec conservation de la capacité de saturation des composants, laquelle résulte de la conservation des types initiaux; tantôt avec diminution, ou accroissement, dans la capacité de saturation : ce qui implique un changement du type, c'est-à-dire de la nature et spécialement du nombre des liaisons établies entre les divers atomes de carbone au sein de la molécule. L'étude des phénomènes thermochimiques correspondants offre un grand intérêt; mais les substitutions entre l'hydrogène et les carbures n'ayant pas lieu directement, elles ne peuvent être discutées que par voie de comparaisons numériques, comparaisons pour lesquelles les données actuelles sont malheureusement trop peu multipliées. Nous allons signaler les faits les mieux caractérisés.

Établissons d'abord des formules générales pour le calcul thermique des substitutions.

Soit un carbure C^nH^{2p}, nous pouvons y substituer H^2 par un autre carbure $C^{n'}H^{2p'}$; ce qui revient à remplacer fictivement H par $C^{n'}H^{2p'-1}$ dans le premier carbure. De là les deux équations suivantes, dans l'une desquelles figurent seulement des corps réels,

$$(1)\qquad C^nH^{2p}+C^{n'}H^{2p'}=C^{n+n'}H^{2(p+p'-1)}+H^2;$$

tandis que dans l'autre figure un résidu fictif ou radical substitué

$$(2)\quad C^nH^{2p-1}(H)+C^{n'}H^{2p'-1}=C^nH^{2p-1}(C^{n'}H^{2p'-1})+H,$$

A étant la chaleur dégagée pour la formation du car-

bure C^nH^{2p} par les éléments ; B, la même quantité pour le carbure $C^{n'}H^{2p'}$; C, la même quantité pour le carbure résultant ; la chaleur dégagée par la réaction qu'exprime la première équation, sera

$$[1] \qquad X = C - A - B ;$$

X est ainsi une quantité complètement définie par expérience.

Cette quantité étant d'ordinaire négative, nous envisagerons de préférence — X, qui exprime la transformation inverse, le phénomène direct répondant à une dissociation ([1]).

Quant à la substitution exprimée par la deuxième équation, on peut l'exprimer en prenant la différence C — A ; différence insuffisamment définie d'ailleurs, attendu qu'elle comprend deux quantités B et X,

$$[2] \qquad C - A = B + X.$$

Si B est constant, comme il arrive dans la formation des homologues (substitution forménique ou méthylée), on peut rechercher aisément quelles lois président à cette substitution.

([1]) *Voir* ce Recueil, 4e série, t. IX, p. 14 : *Théorie des corps pyrogénés.*

I. — CARBURES HOMOLOGUES (substitution méthylée).

1. *Série normale saturée.*

(CH^4 remplaçant H^2 [1], ou CH^2 remplaçant H [2]).

	Formation par les éléments.			Chaleur C — A dégagée d'après [2].	Chaleur X mise en jeu d'après [1].
CH^4	gaz + 18,9	»	»	+ 4,4	− 14,5
C^2H^6	gaz + 23,3	»	»	+ 7,2	− 11,7
C^3H^8	gaz + 30,5	»	»	+ 19,5 ou + 6,5 × 3	− 37,2 ou − 12,4 × 3
C^6H^{14}	gaz + 50 environ,	liq. + 57,6	»	+ 2,2	− 16,7
C^7H^{16}	»	liq. + 59,8	»	+ 63,6 ou + 7,1 × 9	− 11,7 × 9
$C^{16}H^{34}$	»	liq. + 123,2	»	+ 9,3 − F ou $\left(+2,3 - \frac{F}{4}\right) \times 4$	$\left(-16,6 + \frac{F}{4}\right) \times 4$
$C^{20}H^{42}$	»	liq. + 132,5 — F,	sol. + 132,5		

D'après l'équation [2], C — A donnerait comme valeur moyenne pour chaque CH^3 substitué, l'état des deux carbures comparés étant d'ailleurs le même, la valeur $+ 6^{Cal}$ pour l'état gazeux, et la valeur moyenne $+ 5^{Cal}$ pour l'état liquide : avec des variations qui oscillent entre 7,2 et 2,2, variations attribuables en partie aux erreurs d'expérience, en partie aux différences individuelles de structure physique et chimique.

D'après l'équation [1], qui exprime la réaction réelle, la chaleur absorbée par CH^4 substitué varie de 11,7 à 16,7 ; elle est, en moyenne, de 13,3 pour l'état gazeux ; de 13,9 pour l'état liquide, le formène étant toujours supposé gazeux. Si l'on pouvait rapporter ce carbure à l'état liquide, la chaleur de formation de ses homologues liquides serait réduite d'autant, circonstance qu'il convient de ne pas oublier dans les discussions théoriques.

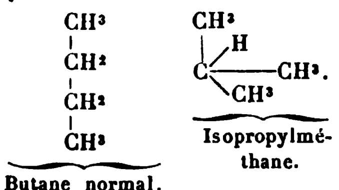
On ne saurait attendre entre les valeurs déduites des chaleurs de combustion une concordance absolue plus considérable que les précédentes, dès que le poids moléculaire du carbure s'élève. En effet, la chaleur de formation est calculée d'après la différence des chaleurs de combustion, quantité qui s'élève de 157^{Cal} à 158^{Cal} environ, chaque fois que l'on passe d'un terme à son homologue supérieur : elle est donc 30 fois aussi considérable pour l'état liquide, que la différence des chaleurs de formation. Une erreur de $\frac{1}{300}$ sur les chaleurs de combustion produit, sur les chaleurs de formation, une variation de 1^{Cal} pour les carbures renfermant 2 atomes de carbone ; pour ceux qui en contiennent n atomes, l'incertitude sera, dès lors, de $\frac{n}{2}$ Calories environ. Les écarts signalés ci-dessus peuvent être attribués à cette cause, jointe aux traces d'impuretés des corps mis en expérience. Pour le carbure $C^{20}H^{42}$, par exemple, on arrive ainsi à une incertitude de 10^{Cal}, laquelle est voisine de la chaleur de substitution de $2CH^3$. Il convient de ne jamais oublier ces limites d'erreur, dans

la discussion des chaleurs de formation des composés organiques.

Observons ici que la valeur moyenne + 157,5, qui représente la différence de chaleur de combustion, est applicable non seulement aux carbures d'hydrogène, mais à tous les composés homologues, alcools, aldéhydes, acides, éthers, alcalis, etc. Par suite, la différence des chaleurs de formation, soit + 163,3 — 157,5 = + 5^{Cal},8 ou + 5,5 plus simplement, répond en général à la formation des homologues véritables. Elle peut servir à en définir les relations sérielles, dans tous les cas où le radical méthyle CH^3 est lié au carbone.

Mais si ce radical était lié avec l'oxygène, — ce qui implique une relation fonctionnelle toute différente, celle d'un éther méthylique comparé à l'acide dont il dérive, par exemple, — la relation thermique serait toute différente : en effet, la liaison avec l'oxygène, dans la formation des éthers, a pour effet d'accroître la chaleur de combustion du système et de la porter en moyenne de 2^{Cal} environ, au delà de la somme de celle des éléments, C + H^2, valant 163^{Cal},3, ce qui fait + 165^{Cal},3. La liaison du radical méthyle avec l'azote, dans la formation des alcalis, lesquels sont, en réalité, les éthers de l'ammoniaque, exerce une influence analogue, et donne aussi lieu à un excès des chaleurs de combustion, etc.

2. Il convient maintenant d'examiner les séries de carbures saturés, isomériques avec la série normale, c'est-à-dire qui renferment des chaînes latérales. Tel est le butane normal, comparé avec l'isopropylméthane, tous deux gazeux :



D'après la loi précédente, la chaleur de formation du butane normal serait $+35^{Cal},5$: elle n'a pas été mesurée. Mais on a trouvé pour l'isomère $+35,0$; ce qui est sensiblement le même chiffre.

De même, l'hexane normal a fourni $+57^{Cal},6$ à l'état liquide,

$$\begin{array}{cc} CH^3 & CH^3 \\ | & | \\ CH^2 & CH^2. \\ | & | \\ CH^2 - & CH^2 \end{array}$$

Et son isomère, le diisopropyle : $+49^{Cal},9$ à l'état gazeux,

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & CH^3 & \\ |\;\diagup H & |\;\diagup H & \\ C \!-\!-\!-\!-\! & C - CH^3. & \\ \diagdown CH^3 & & \end{array}$$

En admettant une chaleur de vaporisation voisine de $+7,0$, les deux nombres coïncident sensiblement.

D'après ces exemples, les seuls connus, les isomères saturés posséderaient sensiblement la même chaleur de formation, quelle que soit leur structure intérieure.

3. *Série éthylénique* (carbures incomplets du premier ordre).

Carbures normaux.

	Etat gazeux.	Chaleur C — A (homologie) [2].	Chaleur X (substitution) [1].
C^2H^4......	$-14,6$	$+5,2$	$-13,7$
C^3H^6......	$-9,4$		

Ce sont les mêmes valeurs que pour les carbures saturés.

4. *Autres types.* — Les autres carbures de cette série appartiennent à des types différents. Tel est le triméthylène, C^3H^6 ($-17^{Cal},1$) dont il a été question ailleurs, et qui donnerait une différence homologue négative : $-2,5$ au lieu de $+5,2$: on a donné l'explication (p. 505) de cette anomalie.

Le pseudobutylène gazeux

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

possède pour chaleur de formation $+2^{Cal},6$; ce qui ferait pour la différence homologue [2] : $+12,0$ au lieu de $+5,8$; ou bien d'après l'équation [1] pour la substitution : $-6,9$; au lieu de $-13,3$.

Les données thermiques comparatives manquent pour discuter avec certitude les causes de ces écarts inégaux.

L'amylène, mélange de plusieurs isomères, répond à une chaleur de formation de $+7^{Cal},3$ (gaz). Cependant entre cet amylène et le pseudobutylène, la différence homologue, $+4,7$, est sensiblement normale.

La chaleur de formation du diamylène, $C^{10}H^{20}$: $+29^{Cal},9$ (état gazeux), est aussi sensiblement celle du carbure normal. De même entre le diamylène et l'amylène, l'écart homologue, $+\frac{22,3}{5} = 4^{Cal},5$, répond à peu près au chiffre normal.

Au contraire, l'isodibutylène liquide (formation $+53^{Cal},9$) et l'isotributylène liquide ($+100,7$) offrent entre eux et par rapport à l'isobutylène ($+2,6+W$) supposé liquide (W chaleur de vaporisation), des écarts qui s'élèveraient, pour une différence homologue nCH^2, à $+11^{Cal},5\times n$ environ, au lieu de $+5,8\times n$: écarts qui semblent excessifs et qui peuvent résulter du défaut de pureté de ces carbures.

5. *Carbures* C^nH^{2n} *cycliques*. — Série relativement saturée. Les seuls cas certains sont l'hexahydrure de benzine : C^6H^{12} (formation : $+46^{Cal},6$, liquide) et l'hexahydrure de toluène C^7H^{14} ($+48,1$ liquide). Au point de vue de l'homologie, l'écart de ces deux carbures soit $+1^{Cal},5$, comparé au chiffre théorique $+5,8$, est sensible. Ce-

pendant, il ne surpasse pas la limite d'erreur entre deux chaleurs de combustion qui s'élèvent à 1100^{Cal}.

Remarquons que l'hexaméthylène normal, d'après le calcul, aurait une chaleur de formation de $+14^{Cal}$ environ (liquide); tandis que l'hexaméthylène cyclique qui précède répond à $+46^{Cal},6$. La saturation interne qui caractérise ce dernier représenterait donc un dégagement de $+34^{Cal}$ environ : c'est-à-dire qu'elle équivaut à une combinaison énergique, telle que serait celle de l'hydrogène H^2 avec un carbure non saturé (*voir* p. 503, 507, 512, 515).

On connaît aussi la chaleur de formation d'un autre carbure cyclique, le nonaphtène C^9H^{18}, chaleur qui répond à $+86^{Cal},5$ et son isomère à $+85,5$. Jusqu'ici ces derniers carbures ont été réputés les hydrures des carbures benzéniques; cependant, ils n'y répondent pas par leur chaleur de formation. En effet, un hydrure cyclique isomère C^9H^{18}, homologue du dérivé C^9H^{12} de la benzine, devrait avoir, à l'état liquide, une chaleur de formation égale $+63^{Cal}$ environ. Quant à l'ennéaméthylène normal liquide, autre isomère non cyclique, homologue de l'éthylène, il répondrait seulement à $+32^{Cal}$. Ainsi la chaleur de formation des nonaphtènes l'emporte de 50^{Cal} sur les carbures normaux et de 23^{Cal} sur les hydrures benzéniques. Dès lors elle répondrait à un type différent des deux précédents.

6. *Carbures acétyléniques* (carbures incomplets du second ordre);

Carbures normaux :

$$\left.\begin{array}{l} C^2H^2 : -58^{Cal},1 \\ C^3H^4 : -52^{Cal},6 \end{array}\right\} +5,5$$

c'est la valeur normale pour les homologues.

Autres types :

C^6H^{10} (diallyle) gaz........ $+8^{Cal},5$

Entre ce carbure et l'acétylène l'écart est $+64^{Cal},6$, ou $+16^{Cal},1 \times 4$; tandis que pour le carbure normal, dérivé

de l'acétylène, la différence homologue devrait être de $+23^{Cal}$ environ : c'est là un écart considérable, répondant à une différence de structure et non de saturation, mais sur lequel il ne paraît pas utile d'établir actuellement de discussion, les données de comparaison faisant défaut.

La différence est encore plus forte pour le tétrahydrobenzol, carbure isomère cyclique, relativement saturé; sa chaleur de formation à l'état liquide étant $+18,8$; soit $+11^{Cal}$ environ pour l'état gazeux. Il est digne d'intérêt que l'écart soit si faible entre ce carbure cyclique et le diallyle.

De même entre le diallyle, C^6H^{10}, et le menthène, $C^{10}H^{18}$, dont la différence brute est exprimée par $4CH^2$, pour l'état liquide, l'écart des chaleurs de formation serait $+25^{Cal}$ environ; soit $+6^{Cal}\times 4$; ce qui est voisin du chiffre normal des homologues, malgré la grande différence de structure des deux carbures.

7. *Carbures benzéniques* (relativement saturés ou cycliques). — État liquide. Donnons les valeurs thermiques, observées la plupart par M. Stohmann :

		Chaleur de formation.	Différence homologue.
C^6H^6	benzine	$-4,1$	$+6,4$ (benzine–toluène)
C^7H^8	toluène	$+2,3$	$+12,9$ (toluène–xylène ortho) [1]
C^8H^{10}	xylène (ortho)	$+15,2$	
»	(méta)	$+15,1$	
»	(para)	$+15,1$	
C^9H^{12}	(propylbenzine)	$+14,1$	
»	(iso)	$+12,8$	
»	(mésitylène)	$+11,1$	
$C^{10}H^{14}$	(tétraméthylbenzine) solide.	$+32,1$	
»	(cymol, propyltoluène para).	$+13,5$	
»	(propyltoluène normal)	$+19,9$	
»	(isopropyltoluène : 1,3)	$+15,9$	
$C^{11}H^{16}$	(pentaméthylbenzine)	$+35,2$	ou $+6,7\times 3$ [1]
$C^{12}H^{18}$	(hexaméthylbenzine)	$+40,4$	$+5,2$

(1) Différence homologue depuis le xylène ortho.

Cette famille de carbures donne lieu à des remarques importantes. En premier lieu, la différence thermique, due à la substitution forménique normale, varie entre des limites assez étendues : l'écart normal est voisin, en moyenne, de 5 à 6^{Cal}. Mais il s'élève à 12,9 entre le toluène et le xylène, et il pourrait même tomber à — 4,1, en admettant que le mésitylène soit une triméthylbenzine (symétrique), pour une structure différente.

Les trois xylènes isomères (diméthylbenzines) ont sensiblement la même chaleur de formation; identité qui ne subsiste pas pour les isomères des autres carbures de constitution similaire.

Aussi, à cet égard, serait-il désirable de posséder les données relatives au quatrième isomère, l'éthylbenzine.

Les trois carbures isomères C^9H^{18} ont des chaleurs de formation voisines, quoique un peu plus écartées; car elles diffèrent entre elles de 3^{Cal}; chiffre compris d'ailleurs dans les limites d'erreur relatives aux chaleurs de combustion, dont ces nombres sont déduits. Mais toutes ces chaleurs de formation sont inférieures à celles des carbures C^8H^{10}; circonstance singulière, surtout pour le mésitylène envisagé comme triméthylbenzine : à ce titre, il devrait surpasser de 5^{Cal} à 6^{Cal} les diméthylbenzines ou xylènes.

Les carbures $C^{10}H^{14}$ fournissent un groupe d'isomères qui sont des dérivés propyliques et offrent des chaleurs de formation voisines entre elles : le propyltoluène surpasserait même la propylbenzine de $5^{Cal},8$, ce qui est le chiffre normal entre homologues. Mais le cymol et l'isopropyltoluène donnent des chiffres trop faibles (limite des erreurs d'expérience?). Au contraire, la tétraméthylbenzine (solide) s'écarterait notablement de ces valeurs, même en tenant compte de sa chaleur de fusion, qui ne doit pas s'écarter beaucoup de 4^{Cal}. On arrive ainsi vers $+28^{Cal}$; or cette valeur surpasse de $13^{Cal} = 6,5 \times 2$ celle du xylène (ortho) : c'est à peu près le chiffre normal pour

les homologues. Au contraire, les dérivés propyltoluèniques isomères ont des chaleurs de formation bien plus faibles que cette tétraméthylbenzine normale; anomalie qu'il convient de rapprocher de celle des propylbenzines.

En résumé, la valeur moyenne + 5,8 représente à peu près la chaleur dégagée par la substitution méthylée normale, dans cette famille de carbures. Plus exactement, d'après le calcul, le composé $C^{6+n}H^{6+2n}$ possède, à l'état liquide, une chaleur de formation égale à $-4^{Cal}+7n$ en moyenne; sauf quelques anomalies, attribuables en partie à la difficulté d'obtenir des carbures absolument purs, et aux autres erreurs d'expérience. Plusieurs écarts cependant ne paraissent pas explicables de cette manière.

Indiquons encore les deux composés suivants, tous deux cristallisés, et réputés homologues,

Diphényle, $C^{12}H^{10}$	−33,5	$+17^{Cal},7$
Diphénylméthane, $C^{13}H^{12}$...	−15,8	

Cet écart est excessif et semble accuser des constitutions différentes.

2. — Substitutions phénylées.

L'hydrogène peut être remplacé dans un carbure d'hydrogène par un autre carbure quelconque : non seulement par le méthyle (homologie), mais aussi (isologie) par l'éthyle, le propyle, l'allyle et leurs isomères, etc. Mais les exemples de ces substitutions parmi les carbures n'ont guère été étudiés jusqu'à présent, au point de vue thermochimique. Je me bornerai donc à rappeler les quelques observations générales, ou spéciales, signalées dans les pages précédentes; en donnant seulement plus de détails pour la substitution phénylée, qui offre un intérêt particulier. Plusieurs des cas étudiés méritent d'être discutés à notre point de vue.

La substitution du phényle, C^6H^5, à l'hydrogène, H, ré-

pond à l'équation génératrice réelle (substitution effective)

$$[1] \qquad C^nH^{2p} + C^6H^6 = C^{n+6}H^{2p+4} + H^2,$$

et à l'équation fictive (substitution atomique)

$$[2] \qquad C^nH^{2p-1}(H) + C^6H^5 = C^nH^{2p-1}(C^6H^5) + H.$$

Voici les chiffres thermiques qui correspondent, le premier à l'équation réelle, le second à l'excès de la chaleur de formation du carbure substitué. Dans tous les calculs, nous envisagerons la benzine comme liquide :

	[1]. Équation réelle.	[2]. Substitution atomique.
Substitution dans le formène gazeux (toluène liq.)....................	—12,5 (1)	—16,6
Substitution dans le propane gazeux (propylbenzine liquide)..........	—12,3 (2)	—16,4
Substitution dans l'éthylène gazeux (styrolène liquide)...............	— 2,6	— 1,5
Substitution dans une molécule de benzine gazeuse, l'autre molécule étant solide (diphényle solide)....	—20,4 (3)	—22,2

On voit que cette substitution ne répond à une quan-

---

(1) Tous les corps gazeux, on aurait :

[1] —13,0; [2] —24,3.

(2) Tous les corps gazeux :

[1] —13,9; [2] —25,0.

(3) On admet 1 molécule de benzine génératrice gazeuse, par analogie avec les cas précédents; la seconde molécule de benzine substituée étant solide, pour maintenir le parallélisme d'état avec le composé, c'est-à-dire le diphényle solide.

On aurait :

Les deux molécules de benzine liquide... [1] —25,3; [2] —29,4
Toutes les molécules solides, sauf H^2.... [1] —29,9; [2] —31,7

tité à peu près constante que lorsqu'elle a lieu dans une même série, telle que la série saturée :
soit $-12^{Cal},4$ pour l'équation [1] réelle;
ou $-16,5$ pour la substitution [2].

Tous les corps supposés gazeux dans la série méthylbenzénique, l'équation [1] fournit des valeurs 13,0 et 13,9; voisines de celles qui répondent à la formation des carbures forméniques au moyen du formène (13,2; p. 528). Mais la valeur de substitution varie d'une série à l'autre, contrairement à ce qui se passe pour la substitution méthylique.

Observons que la chaleur de combinaison [1] des deux carbures, avec séparation d'hydrogène, est généralement négative; c'est-à-dire qu'elle répond à un phénomène de dissociation, comme dans le cas des carbures forméniques. Citons encore la relation entre le toluène et le dibenzyle

$$2C^7H^8 \text{ liquide} = C^{14}H^{14} \text{ solide} + H^2$$

absorbe $-31^{Cal},4$.

Une molécule de toluène étant supposée gazeuse, et l'autre solide, ce nombre deviendrait $-23,7-S$, S étant la chaleur de solidification du toluène; ce qui le rapprocherait de la chaleur de formation du diphényle par la benzine.

La substitution simple [2], rapportée à une molécule de toluène gazeux, absorberait $-22^{Cal},0$, c'est-à-dire le même chiffre que pour le diphényle. Ce sont là des indications susceptibles d'être utilisées par les calculs analogues. Mais, dans l'état présent de nos connaissances et jusqu'à ce que l'on possède des données plus nombreuses, il ne paraît pas utile de s'étendre davantage sur cet ordre de substitutions.

§ V. — *Isomérie.*

Les relations qui existent entre les carbures d'hydrogène isomères ont été signalés pour la plupart dans les pages précédentes. Rappelons en effet que :

1° Les carbures isomères de constitution semblable et de même capacité de saturation (métamérie, isomérie de position et stéréoisomérie) ont des chaleurs de formation très voisines. Tels sont l'hexane et le diisopropyle, les trois xylènes (ortho, para, méta), les carbures C^9H^{18} (triméthylbenzine symétrique, propylbenzines), les propyltoluènes [1], etc.

De même les stéréoisomères (camphènes actifs et inactif);

2° Au contraire, il existe un écart plus ou moins considérable entre les carbures isomères dont la capacité de saturation est différente, tels que les carbures cycliques et les carbures incomplets. Par exemple :

Le diallyle et le tétrahydrobenzol : l'écart des chaleurs de formation étant ici de $+5^{Cal}$ environ pour deux unités de saturation perdues;

L'hexahydrobenzol et l'hexaméthylène normal : l'écart des chaleurs de formation étant ici de $+20^{Cal}$ à $+25^{Cal}$ pour une unité de saturation perdue;

La benzine et le dipropargyle : l'écart des chaleurs de formation étant ici de $+69,5$ pour quatre unités de saturation perdues; soit $+17,4 \times 4$;

De même entre le diphényle, carbure relativement saturé, et l'acénaphtène, carbure isomère, incomplet du troisième ordre, l'écart des chaleurs de formation est $+11^{Cal},1$ pour trois unités de saturation perdues.

Entre l'anthracène ($+42^{Cal},4$) et le phénanthracène ($-35^{Cal},2$) d'une part, et, d'autre part, le tolane, carbure incomplet d'un ordre plus élevé ($-73^{Cal},7$), l'écart des chaleurs de formation est de $+30^{Cal}$ à $+40^{Cal}$.

Cet écart se retrouve nécessairement entre les chaleurs dégagées par la combinaison des carbures isomères avec

(1) Avec un écart notable pour la tétraméthylbenzine, écart qui la ramène à la relation normale des carbures homologues.

l'hydrogène, ou les autres corps, accompagnée de la régénération de composés identiques : il mesure en quelque sorte la facilité, ou la difficulté, inégale de cette régénération.

La signification générale de ces faits n'est pas douteuse : la perte de capacité de saturation équivaut à une véritable combinaison interne, accomplie avec dégagement de chaleur. Le dégagement de chaleur ne répond pas d'ailleurs à une quantité constante, c'est-à-dire dépendant seulement de la variation survenue dans le nombre des liaisons; ou, ce qui est la même chose, dans la capacité de saturation. Du moins les tentatives faites pour établir de semblables relations ont échoué jusqu'ici, faute sans doute de faire les distinctions particulières à chaque série, distinctions qui devront être introduites à la suite de la détermination de valeurs thermiques plus multipliées;

3° La polymérie équivaut également à une combinaison, accomplie avec dégagement de chaleur; ainsi qu'il a été établi pour les carbures polyacétyléniques (p. 518) et pour le diamylène (p. 520);

4° Il existe, parmi les carbures d'hydrogène, une classe spéciale d'isomérie, révélée par les études thermochimiques : l'*isomérie dynamique,* inverse en quelque sorte de l'isomérie cyclique, car elle répond à un excès d'énergie, au lieu d'une perte. Le triméthylène et le térébenthène en fournissent des exemples frappants (p. 506). Mais cet excès se perd, lorsque les carbures entrent en combinaison pour former des composés, d'ailleurs également isomères.

§ VI. — *Combinaisons des carbures d'hydrogène avec les corps simples ou composés.*

1. La combinaison des carbures d'hydrogène avec les corps simples ou composés est réglée par les mêmes règles et limites de saturation que leur combinaison avec l'hy-

drogène. Rappelons ces règles, avant d'en examiner les conséquences thermochimiques.

Les carbures absolument saturés ne s'unissent directement et intégralement à aucun élément, à moins que cet élément ne leur enlève de l'hydrogène pour former un composé susceptible de se substituer à l'hydrogène éliminé. Par exemple, le formène, CH^4, ne se combine directement ni au chlore, ni au brome, ni à l'oxygène, ni à l'eau, ni à l'acide chlorhydrique.

Le formène et les carbures solides peuvent cependant, par voie indirecte, s'unir à un atome d'oxygène (bivalent); pour engendrer l'alcool méthylique (1)

$$CH^4 + O = CH^4O \text{ dégage, tous corps gazeux : } +35^{Cal},0$$

Mais, en principe, cette transformation comprend deux phases : dans la première phase, l'oxygène O prend une molécule d'hydrogène H^2 au formène, pour former de l'eau, H^2O; dans la seconde phase, cette eau se substitue à l'hydrogène éliminé

$$CH^2(H^2) + O = CH^2(H^2O).$$

On a coutume d'écrire cette réaction d'après les conventions de la notation atomique, en remplaçant l'eau par le radical fictif hydroxyle, HO, convention qui revient en réalité au même que la précédente

$$CH^3(H) + O = C^2H^3(HO).$$

On y reviendra tout à l'heure, en parlant des substitutions.

Observons encore que nous négligeons ici les composés qui dépassent les limites générales de la saturation, tels que les perbromures, periodures, etc., formés en vertu

---

(1) $C + H^4 + O = CH^4O$ gaz. $+ 53,39$, liq. $+ 61,7$,
$C^2 + H^6 + O = C^2H^6O$ gaz. $+ 59,8$, liq. $+ 69,9$.

d'affinités beaucoup plus faibles; composés qui existent cependant, ainsi qu'on le constate pour les perbromures d'éthyle et de propylène (1).

Les carbures saturés ou non saturés peuvent cependant se combiner intégralement avec certains composés, incomplets eux-mêmes et dont ils achèvent la saturation propre. Tel est le cas de l'anhydride sulfurique, SO^3, lequel s'unit d'une manière générale, directement ou indirectement, avec les carbures et avec la plupart des autres composés organiques

$$SO^3(-) + C^6H^6 = C^6H^6.SO^3.$$

On ne possède de données thermiques à cet égard que pour la benzine et le toluène : elles seront signalées.

2. Les carbures incomplets sont susceptibles de fixer intégralement, soit les éléments eux-mêmes, soit les hydracides, les éléments de l'eau, et généralement une molécule quelconque d'un corps simple ou composé; le tout suivant les mêmes rapports de volume que l'hydrogène.

Par exemple, un carbure incomplet du premier ordre : $C^2H^4(-)$ fixe ainsi H^2, Cl^2, O^2, parmi les éléments; HCl, HBr, H^2O, AzH^3, AzO^3H, etc., parmi les corps composés.

De même un carbure incomplet du second ordre $C^2H^2(-)(-)$ fournit deux ordres de composés :

Les uns, incomplets du premier ordre, en fixant une molécule : H^2, Cl^2, $ClBr$, O^2, HO, etc.;

Les autres, saturés, en fixant deux molécules identiques : $2H^2$, $2Cl^2$, $2O^2$, $2HCl$, etc.; ou dissemblables : $H^2 + Cl^2$, $H^2 + HCl$; $H^2 + O^2$; $Cl^2 + Br^2$, $Cl^2 + HCl$, etc.

Les éléments bivalents, tels que l'oxygène, donnent

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIII, p. 223 (perbromure d'éthyle); 7e série, t. IV, p. 110 (perbromure de propylène et de triméthylène).

lieu à cet égard à une remarque spéciale, l'oxygène pouvant s'unir suivant deux degrés pour chaque ordre de saturation : tantôt un atome, O, joue le même rôle équivalent qu'un double atome de chlore, Cl^2 ; tantôt, au contraire, c'est une molécule, O^2, qui est susceptible de remplir un rôle similaire à celui d'une molécule de chlore, Cl^2.

C^2H^4 fixe ainsi O (aldéhyde) et O^2 (acide acétique); ces deux fixations ayant lieu directement, suivant les agents oxydants mis en œuvre.

3. Les carbures cycliques, c'est-à-dire à saturation relative, jouent aussi dans les réactions un rôle multiple ; car ils fonctionnent :

Tantôt comme des carbures forméniques, saturés, incapables d'addition directe dans les réactions modérées : ce qui arrive dans leurs réactions les plus générales ;

Tantôt comme des carbures incomplets, susceptibles d'additions successives, mais cela dans des réactions plus violentes, qui ouvrent l'anneau et rompent la liaison interne entre les atomes de carbone.

Ceci posé, nous allons passer en revue les données thermochimiques qui caractérisent les divers ordres de combinaisons des carbures incomplets, en commençant par les carbures éthyléniques.

4. **Carbures éthyléniques.**

Union avec les éléments.

CHLORE.

Un seul chlorure a été l'objet de mesures exactes, le chlorure d'éthylidène [1] :

$$C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^4Cl^2 \text{ gaz} : +51^{Cal},0 \text{ environ}.$$

(1) $C^2 + H^4 + Cl^2 = C^2H^4Cl^2$ gaz : +34,4 ; liq. : +41,0

Son isomère, le chlorure d'éthylène, donnerait sensiblement les mêmes chiffres, d'après des mesures comparatives. Ce nombre est voisin de la chaleur de formation du gaz chlorhydrique et même plus grand :

$$H^2 + Cl^2 = 2HCl : + 44^{Cal},0.$$

BROME (mesures directes).

		Cal
Éthylène :	$C^2H^4 + Br^2$ gaz = $C^2H^4Br^2$ gaz	+ 27,2
	» liq. » liq.	+ 29,1
Propylène :	$C^3H^6 + Br^2$ liq. = $C^3H^6Br^2$ liq.	+ 29,3

Les deux carbures répondent à peu près au même chiffre.

Ce nombre est voisin de la chaleur de formation du gaz bromhydrique et même plus grand :

$$H^2 + Br^2\text{gaz} = 2HBr : + 24,6.$$

Mais le bromure de triméthylène, isomère avec le bromure de propylène, dégage bien plus de chaleur dans sa formation :

$$C^3H^6 + Br^2 \text{ liq.} = C^3H^6Br^2 \text{ liq.} \ldots\ldots + 38^{Cal},5$$

La différence entre 29,3 et 38,5 répond à l'isomérie dynamique du triméthylène (p. 506).

Pour les carbures normaux, on peut adopter une valeur voisine de $+ 29^{Cal}$ (brome et bromure liquides, carbure gazeux) jusqu'à nouvel ordre. Si le carbure était liquide, ce chiffre tomberait vers $+ 22^{Cal}$.

Ajoutons que ces bromures peuvent s'unir de nouveau avec une dose plus considérable de brome et former des polybromures, en dégageant une nouvelle dose de chaleur, faible d'ailleurs; telle que $+ 1^{Cal},0$ pour Br^2 ajouté à $C^3H^6Br^2$.

OXYGÈNE.

		Cal
1° *Éthylène :* $C^2H^4 + O = C^2H^4O$, aldéhyde (¹), gaz.		+ 65,7
» »	liq..	+ 71,7
La formation indirecte de l'éther glycolique isomère.		+ 32,3
» »	liq..	+ 38,4
$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2$ ac. acét. gaz (²) ..		+121,3
		ou + 60,6 × 2
$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2$ liquide.........		+131,3
2° *Propylène :* $C^3H^6 + O = C^3H^6O$, aldéhyde, gaz..		+ 65,5 (évalué)
» acétone, gaz.		+ 68,2
» »	liq..	+ 72,7
$C^3H^6 + O^2 = C^3H^6O^2$, ac. prop., gaz.		+121,4
		ou + 60,7 × 2
» »	liq..	+131,4
3° *Butylène :* $C^4H^8 + O^2 = C^4H^8O^2$, ac. butyr., liq.		+131,4
4° *Amylène* C^5H^{10} gaz + $O = C^5H^{10}O$, aldéh., gaz.		+ 60,0 (évalué)
» »	liq..	+ 67,1
C^5H^{10} liq. + $O = C^5H^{10}O$, aldéhyde, liquide..........................		+ 61,9
C^5H^{10} gaz + $O^2 = C^5H^{10}O^2$, acide valérique ordinaire, liquide.........		+135,2
C^5H^{10} liq. + $O^2 = C^5H^{10}O^2$, acide valérique ordinaire, liquide.........		+130,0
5° *Camphène.*		
$C^{10}H^{16}$ crist. + $O = C^{10}H^{16}O$, camphre, crist.......		+ 55,6
» + $O^2 = C^{10}H^{16}O^2$, ac. camphique, crist..		+104,4

L'oxydation du térébenthène (liq.) dégagerait $+20^{Cal},5$ de plus, dans les deux cas; cette différence répondant surtout à l'isomérie dynamique du térébenthène, condition semblable à celle du triméthylène (p. 506).

(¹) Par l'action directe de CrO^3 pur.

(²) Le calcul a été établi pour $C^2H^4O^2$ amené à l'état de gaz normal, d'après les expériences que j'ai faites avec M. Ogier. (Ce Recueil, 5ᵉ série, t. XXX, p. 406.)

Il résulte de ces nombres :

1° Que l'union des carbures éthyléniques avec le brome (et, sans doute, avec les éléments analogues) dégage à peu près la même quantité de chaleur pour les carbures homologues, formant des composés de même constitution.

2° Le dégagement de chaleur est aussi le même sensiblement pour la formation des aldéhydes homologues, les carbures composés ayant le même état physique deux à deux, ainsi que les aldéhydes; c'est-à-dire en admettant que le phénomène se réduise essentiellement à la fixation de l'oxygène gazeux, dont le volume disparaît dans la réaction.

Le chiffre observé est un peu plus faible pour le camphène cristallisé, changé en camphre également cristallisé, sans que l'écart soit pourtant notable.

3° La transformation d'un même carbure en aldéhyde normal, ou en acétone, dégage des quantités de valeurs voisines.

4° Dans le cas où il se forme deux composés successifs, tels qu'un aldéhyde et un acide pris sous le même état physique, la chaleur dégagée est à peu près proportionnelle à l'oxygène fixé, avec une certaine décroissance.

Ce dégagement d'ailleurs répond à un chiffre voisin de la formation de l'eau

$$H^2 + O = H^2O \text{ gaz} : +58^{Cal},1.$$

Cependant l'union de l'hydrogène avec l'oxygène dégage un peu moins de chaleur que l'union des carbures d'hydrogène; différence également observable dans les combinaisons avec le chlore et le brome.

Des relations approximatives analogues subsistent pour le camphène changé en acide et en aldéhyde. Mais la chaleur répondant à la fixation d'une même dose d'oxygène est notablement plus faible dans cette série que dans la série éthylénique, l'écart étant de 10^{Cal} pour le premier

atome et de 26^{Cal} à 27^{Cal} pour les deux atomes ensemble : ce qui correspond à la différence de constitution entre le camphène et les carbures éthyléniques proprement dits.

5° L'union de l'éthylène gazeux avec le brome gazeux, Br^2, pour la formation d'un composé gazeux, dégage à peu près la même quantité de chaleur que son union avec un atome d'oxygène, O, donnant lieu à un composé éthéré équivalent (éther glycolique). Mais s'il y a changement de fonction, comme dans la formation de l'aldéhyde, la chaleur dégagée est à peu près doublée.

6° L'union du carbure avec une molécule de brome, Br^2, ou avec une molécule d'oxygène, O^2, donne lieu à des divergences bien plus grandes, la chaleur dégagée étant à peu près quadruple dans le second cas ; toujours à états physiques pareils. Mais ici, il y a changement complet de fonction, puisqu'on compare un composé éthéré avec un acide. Ceci montre que, dans les cas de ce genre, on doit s'attacher surtout aux relations d'équivalence, et non de poids moléculaire, un atome d'oxygène ayant une valence double d'un atome de brome.

Union avec les composés binaires.

EAU : FORMATION DES ALCOOLS.

			Cal
Éthylène	C^2H^4 + H^2O gaz = C^2H^6O	gaz :	+16,3
	» liq. »	liq. :	+15,5
Propylène	C^3H^6 + H^2O liq. = C^3H^8O (iso)	liq. :	+21,0 ou 16,5
Triméthylène	C^3H^6 + H^2O gaz = C^3H^8O (normal)	gaz :	+27,6
	» liq. = C^3H^8O (normal)	liq. :	+27,0
Butylène (iso)	C^4H^8 + H^2O liq. = $C^4H^{10}O$ (iso)	liq. :	+13,9
Amylène	C^5H^{10} gaz + H^2O gaz = $C^5H^{12}O$ (ferm.)	gaz :	+15,5
	» liq. »	liq. :	+15,3
	C^5H^{10} liq. + H^2O liq.	:	+10,1
Menthène	$C^{10}H^{18}$ liq. + H^2O liq. = $C^{10}H^{20}O$ menth.	sol. :	+13,1
Camphène	$C^{10}H^{16}$ sol. + H^2O sol.	:	+ 0,9

L'hydratation des carbures éthyléniques gazeux, s'unissant à l'eau liquide pour former des alcools liquides,

dégage en moyenne $+16^{Cal}$; nombre qui l'emporte de 8^{Cal} à 10^{Cal} sur la chaleur de liquéfaction physique du carbure : ainsi que le montrent les chiffres relatifs à l'amylène.

Le triméthylène donne un excès thermique, comme l'indique la théorie de l'isomérie dynamique (p. 506).

Le camphène, au contraire, ne fournit pour ainsi dire pas de chaleur dans sa transformation en alcool, tous les corps étant supposés solides. En tenant compte de la solidification du carbure, on retrouve donc ici, entre la série camphénique et la série éthylénique, une inégalité du même ordre que celle signalée plus haut (p. 545), dans les phénomènes d'oxydation ($+10^{Cal}$ environ).

UNION AVEC LES HYDRACIDES (ÉTHERS).

Éthylène	$C^2H^4 + HCl$ $= C^2H^5Cl$ gaz...	+31,7	$C^2H^4 + HBr$ $= C^2H^5Br$ gaz.	+33,9	$C^2H^4 + HI = C^2H^5I$ gaz.	+38,2
	$C^2H^4 + HCl$ $= C^2H^5Cl$ liq...	+38,1	$+ HBr$ $= C^2H^5Br$ liq.	+40,6	» liq..	+45,7
Amylène	C^5H^{10} gaz $+ HCl$ $= C^5H^{11}Cl$ gaz..	+14,0	$C^5H^{10} + HBr$ $= C^5H^{11}Br$ gaz	+13,1	$C^5H^{10} + HI = C^5H^{11}I$ gaz.	+13,4
	$C^5H^{10} + HCl$ $= C^5H^{11}Cl$ liq...	+20,0	$C^5H^{10} + HBr$ $= C^5H^{11}$ liq. Br	+20,4	» liq..	+22,8
	C^5H^{10} liq. $+ HCl$ $= C^5H^{11}Cl$ liq...	+14,8	C^5H^{10} liq. $+ HBr$ $= C^5H^{10}Br$ liq.	+15,2	C^5H^{10} liq. $+ HI$ $= C^5H^{11}I$ liq.	+17,6
Camphène	$C^{10}H^{16}$ sol. $+ HCl$ $= C^{10}H^{17}Cl$ sol..	+15,3				
Térébenthène	$C^{10}H^{16}$ liq. $+ HCl$ $= C^{10}H^{17}Cl$ sol..	+38,9				

1° On remarquera d'abord que les composés de l'éthylène dégagent beaucoup plus de chaleur que les autres (le térébenthène excepté) : ce qui tient sans doute à la différence entre les alcools primaires et les alcools secondaires ou autres, les éthers des premiers étant beaucoup plus stables.

2° La chaleur de formation de ces éthers éthyliques est d'un ordre de grandeur comparable à celle des sels ammoniacaux :

$$\left.\begin{array}{lll} AzH^3 + HCl = AzH^4Cl & : & +42,6 \\ AzH^3 + HBr = AzH^4Br & : & +45,6 \\ AzH^3 + HI \;\; = AzH^4 & : & +44,4 \end{array}\right\} \text{sels solides.} \quad (\text{Cal})$$

3° Les trois hydracides donnent des nombres voisins entre eux, en s'unissant avec un même carbure d'hydrogène pour former des éthers, pris sous le même état. Cependant les composés iodhydriques l'emportent, soit sous forme gazeuse, soit sous forme liquide, et cela aussi bien avec l'amylène qu'avec l'éthylène.

Le chlorhydrate de camphène est comparable à cet égard avec le chlorhydrate d'amylène ; pourvu qu'on prenne le carbure et son composé sous le même état physique.

Quant au chlorhydrate de térébenthène, il manifeste un excès de chaleur de formation, correspondant à l'excès accumulé par l'isomérie dynamique dans le carbure, circonstance qui en met à part toutes les combinaisons (p. 506).

UNION AVEC LES OXACIDES : ACIDE SULFURIQUE.

L'union des carbures d'hydrogène avec les oxacides se produit directement en général avec les carbures camphéniques, qui contractent ainsi des combinaisons éthérées avec les oxacides organiques. A la vérité, on peut réaliser avec les autres carbures tous ces composés, qui sont des

éthers, mais par voie indirecte ; leur formation se ramène alors d'une façon plus simple à la théorie des alcools ; c'est là qu'elle sera examinée. Nous agirons de même pour les composés dérivés de l'ammoniaque ou autres, formés par addition. Nous allons seulement donner ici quelques chiffres relatifs aux combinaisons directes des carbures éthyléniques avec l'acide sulfurique, en les ramenant par le calcul aux acides initial et final étendus d'eau ; la chaleur de formation des composés neutres, et même celle des composés acides à l'état pur, n'ayant pas été mesurées :

Éthylène.......	C^2H^4 gaz + SO^4H^2 étendu = $C^2H^6SO^4$ étendu	acide éthylsulfurique	+ 16,9
		acide iséthionique	+ 16,0
Propylène......	C^3H^6 gaz + SO^4H^2 étendu = $C^3H^8SO^4$ étendu....		+ 16,5
Triméthylène...	C^3H^6 gaz » »		+ 25,5

1° Les deux acides isomères qui dérivent de l'éthylène dégagent à peu près la même quantité de chaleur, malgré la différence de leur constitution ;

2° On remarquera que les deux carbures homologues, éthylène et propylène, dégagent la même quantité de chaleur, en s'unissant à l'acide sulfurique ; tandis que le triméthylène fournit en plus 9^{Cal}, chiffre qui répond à la perte d'énergie excédante, attribuable à l'isomérie dynamique.

Ajoutons ici les dérivés benzéniques, formés par l'addition du carbure avec l'anhydride SO^3. Les mesures n'ont été prises que pour la formation des acides étendus. Tous calculs faits, on a

			Cal
C^6H^6 liq. + SO^3 solide.... + eau	=	$C^6H^6SO^3$ étendu.......	+ 34,7
» SO^4H^2 étendu	»	$C^6H^6SO^3$ étendu + H^2O :	— 2,6
C^7H^8 liq. + SO^3 solide.... + eau	=	$C^7H^8SO^3$ étendu.......	+ 35,9
» SO^4H^2 étendu	»	$C^7H^8SO^3$ étendu + H^2O :	— 1,4

Les valeurs sont à peu près les mêmes pour les deux carbures homologues.

Les réactions précédentes doivent être regardées en réalité comme des substitutions, C^6H^6 engendrant

$$C^6H^5.SO^3H ;$$

substitution dont le second degré n'est autre que le sulfobenzide

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\} SO^2.$$

Mais l'étude thermique de ce dernier composé reste à faire. Remarquons seulement que si nous comparons la formation de l'acide iséthionique, à partir de SO^3 au lieu de SO^4H^2 étendu :

$$C^2H^4 \text{ gaz} + SO^3 + H^2O + \text{eau}$$
$$= C^2H^6SO^4 \text{ étendu, dégage } + 53^{Cal},3.$$

Elle dégage donc environ 18^{Cal} de plus que la formation de l'acide $C^6H^6SO^3$. Or cette différence s'explique, parce qu'elle représente la somme de deux effets, à savoir :

1° La fixation d'une molécule d'eau en plus, le produit étant

$$C^2H^6SO^4 \quad \text{au lieu de} \quad C^2H^4SO^3;$$

2° La liquéfaction de l'éthylène. Pour tenir un compte approché de cette dernière, il suffira de calculer la formation de l'acide benzinosulfurique depuis SO^4H^2 étendu et le carbure gazeux, ce qui donnera $+ 4^{Cal},6$. L'hydratation proprement dite (1°), dans le cas de l'acide iséthionique, dégagerait donc environ $16,0 - 4,6 = + 11^{Cal},4$: valeur du même ordre de grandeur que l'hydratation qui change l'amylène en alcool correspondant (+ 10,1).

5. Carbures acétyléniques et carbures incomplets du second ordre.

Les composés formés par cet ordre de composés, en dehors des combinaisons avec l'hydrogène et les autres carbures, n'ont guère été étudiés au point de vue thermique. Aussi le petit nombre de rapprochements qui vont être signalés comprennent-ils des changements de constitution, qui réclameraient une discussion spéciale. Je les donnerai cependant, comme premiers jalons dans cet ordre d'études.

	Acétylène gaz.		Allylène gaz.	Terpilène liquide (citrène).
$+ Cl^2$	»	»	$C^6H^4Cl^2$ liq. +56,9 (triméthylène bichloré)	»
+ HCl	»	»	»	$C^{10}H^{17}Cl$ liq... + 18,8
+ 2 HCl =.....	$C^2H^4Cl^2$ gaz......... + 48,5 — liq......... + 54,9 (chlorure d'éthylène) et (chlor. d'éthylidène)		» »	$C^{10}H^{18}Cl^2$ sol.. + 40,2 »
+ 2 HBr =....	$C^2H^4Br^2$ gaz......... + 47,4 — liq......... + 55,6 (bromure d'éthylène)		$C^3H^6Br^2$ liq. + 55,1 (bromure de propylène)	»
$+ H^2O$ gaz.... — liq.....	C^2H^4O gaz.. + 51,1 — liq... + 57,1 C^2H^4O liq... + 46,2 (aldéhyde)	C^2H^4O gaz. + 18,2 — liq.. + 24,3 C^2H^4O liq.. + 13,4 (éther glycolique)	C^3H^6O gaz. + 53,3 — liq.. + 60,8 — liq.. + 49,9 (acétone)	$C^{10}H^{18}O$ liq... + 3,3 à —3,6 » » (terpilénol inactif ou actif)
$+ 2 H^2O$ liq....	$C^2H^6O^2$ liq.. + 32,4 (glycol)	»	$C^3H^8O^2$ liq.. + 42,3 à + 37,7 (propylglycol) (iso)	$C^{10}H^{20}O^2$ crist. + 16,6 (terpine)
$+ O + H^2O$ gaz.	$C^2H^4O^2$ gaz normal.... + 107,2 — liq.. + 117,2 (acide acétique)	» »	$C^3H^6O^2$ gaz. + 107,0 — liq. + 106,1 (acide propionique)	$C^{10}H^{18}O^2$ crist. + 64,1 » (acide campholique)
» liq.	+ 107,3	»	»	»
$+ O^2$..........	$C^2H^2O^2$ sol.. + 143,2 (glyoxal)	+ 148,3 (anh. glycolique)	» »	$C^{10}H^{16}O^2$ crist. + 107,4 (acide campholénique) — + 122,1 (anhydride isomère)
$+ O^2 + H^2O$ liq.	$C^2H^4O^3$ sol.. + 149,4 (acide glycolique)	»	$C^3H^6O^3$ liq. + 150 (acide lactique)	»
$+ 2 O^2$........	$C^2H^2O^4$ sol.. + 255,7 (acide oxalique)	»	$C^3H^4O^4$ sol.. + 266,3 (acide malonique)	$C^{10}H^{16}O^4$ sol. + 231,4 à + 221,7 (ac. camphorique droit ou inactif)

Ce Tableau donne lieu à diverses remarques :

1° Les chaleurs de transformation de l'acétylène et de l'allylène en bromhydrates, ou inversement (ce qui répond à une réaction réelle), sont à peu près les mêmes;

2° De même celles de ces carbures, l'un en aldéhyde éthylique, l'autre en acétone; le dernier corps ayant d'ailleurs une chaleur de formation très voisine de celle de l'aldéhyde propylique;

3° De même la relation entre ces carbures et les acides acétique et propionique. Les derniers acides, en fait, peuvent être obtenus aisément par l'oxydation de l'acétylène et de l'allylène libres, ainsi que je l'ai établi;

4° De même le changement de ces deux carbures, l'un en acide glycolique (obtenu avec le perchlorure d'acétylène, l'autre en acide lactique);

5° Les acides oxalique et malonique donnent lieu à un écart plus notable, et il en est de même des glycols éthylénique et propylénique.

6° Mais la série du terpilène, carbure de constitution différente, quoique pareillement carbure incomplet du deuxième ordre, donne pour toutes ces réactions des valeurs beaucoup plus faibles que les dérivés de l'acétylène et de l'allylène : l'écart étant de 15^{Cal} environ pour les dichlorhydrates; de 10^{Cal} à 16^{Cal} pour les éthers (éther glycolique comparé au terpilénol); de 16^{Cal} pour les alcools diatomiques; de 43^{Cal} pour les acides monobasiques, et de 30^{Cal} à 40^{Cal} pour les acides bibasiques : ce qui montre que l'écart varie avec la fonction.

7° L'union du carbure d'hydrogène avec l'oxygène, suivant deux proportions différentes, O^2 et $2O^2$, dégage avec l'acétylène $+148,5$ et $+255,7$ ou $127,8 \times 2$; nombres dont le dernier approche du double du premier. Mais les fonctions des produits sont différentes.

Pour le terpilène, les réactions analogues développeraient

$$+107,4 \text{ et } +226,7 = 113,3 \times 2 \text{ ou } +231,5 = +115,7 \times 2:$$

les fonctions des produits étant ici pareilles. Ces valeurs sont toujours moindres que pour l'acétylène.

Comparons maintenant ces valeurs avec celles qui répondent aux réactions semblables des carbures éthyléniques.

8° Soit d'abord l'union des carbures avec les éléments.

L'union avec Cl^2 dégage des quantités de chaleurs voisines (+ 56,9 avec l'allylène théoriquement; au lieu de + 51,0 avec l'éthylène réellement).

9° L'union avec O^2 répond à des nombres plus forts. Mais la fonction est ici bien différente; car les carbures éthyléniques fournissent des acides en O^2 (+131^Cal^); tandis que les carbures acétyléniques fournissent, soit des anhydrides d'acides en O^3 (+148^Cal^), soit des aldéhydes diatomiques (+143^Cal^).

Au contraire, le terpilène donnerait un acide en O^2, en dégageant +107^Cal^,4, et un anhydride d'acide en O^3, en dégageant + 122,1. Toutes ces valeurs d'ailleurs sont inférieures aux précédentes; ce qui concorde avec les remarques faites plus haut sur ce carbure (p. 553).

10° Enfin l'union de O^4 dégagerait avec l'éthylène + 215^Cal^,7, en produisant un acide aldéhyde (oxyglycolique ou dioxyacétique); tandis que les carbures acétyléniques, produisant par cette réaction des acides bibasiques normaux, donnent lieu à un dégagement de chaleur supérieur de 40^Cal^ à 50^Cal^.

Pour le terpilène, l'écart est moindre (+7^Cal^ à + 16^Cal^), correspondant à une formation d'acide bibasique.

Poursuivons ces comparaisons sur les combinaisons de composés binaires.

11° La fixation de l'eau, $2H^2O$, sur C^2H^2, avec formation de glycol, dégage +32^Cal^,4; c'est-à-dire sensiblement le double de la chaleur de formation de l'alcool éthylique par l'éthylène.

De même pour le glycol isopropylénique formé par

C^3H^4, on trouve $+37^{Cal},7$; au lieu de $+21,0$ (ou $+16,5$) pour l'alcool isopropylique formé par le propylène.

Au contraire, le glycol terpiléuique, en se formant avec $C^{10}H^{16}$ (terpilène), développe $+16^{Cal},6$; valeur d'autant plus inférieure aux précédentes qu'elle comprend une chaleur de solidification. Elle est d'ailleurs supérieure au double de la chaleur d'hydratation du camphène : ce qui correspond avec la constitution différente des deux carbures, terpilène et camphène.

12° La fixation simultanée de l'eau et de l'oxygène, $O + H^2O$, sur les carbures acétyléniques, dégage $+107^{Cal}$ (acide acétique ou propionique liquide).

Or	O fixé sur C^2H^4 dégage	$+71,7$	(aldéhyde liquide)
	H^2O séparément	$+15,5$	(alcool liquide)
		$+87,2$	

L'écart entre 107 et 87,2 correspond à la différence observée entre la chaleur de constitution de la fonction aldéhyde et celle de la fonction acide.

13° $O^2 + H^2O$ fixé sur les carb. acétyléniques : $+150$ (acide-alcool).

Or	O^2 fixé par C^2H^4.....	$+131,3$	(acide)
	H^2O séparément.......	$+15.5$	(alcool)
		$+146,8$	

Le résultat est ici presque le même : ce qui s'explique, la fonction acide et la fonction alcool étant pareillement développées dans les deux cas.

14° La fixation de $2HCl$ sur C^2H^2, avec formation d'un composé gazeux, dégage $+48^{Cal},5$, ou $+24,2 \times 2$. Ce chiffre représente la moyenne entre $+31^{Cal},7$ observé pour l'union de HCl et C^2H^4 formant C^2H^5Cl, et $+14^{Cal},0$ qui répond à $HCl + C^5H^{10}$ formant $C^5H^{11}Cl$.

La fixation de $2HBr$ sur C^2H^2 et sur C^3H^4 dégage à peu près la même quantité de chaleur : ce qui est conforme aux analogies, cette quantité étant d'ailleurs sensiblement la même que pour la fixation de $2HCl$.

Enfin observons que cette quantité, soit $+47^{Cal},4$ ou $+23^{Cal},7 \times 2$ (état gazeux), est inférieure au double de la chaleur de la fixation de HBr sur C^2H^4 ($+33^{Cal},9$).

§ VII. — *Substitutions dans les carbures d'hydrogène.*

1. Les substitutions opérées dans les carbures d'hydrogène peuvent être regardées comme un procédé général de formation de tous les composés organiques, et ce point de vue sera développé dans les Mémoires suivants, consacrés aux différentes fonctions. Mais, pour le moment présent, on se restreindra dans l'examen thermochimique des substitutions opérées soit par les éléments, soit par les composés binaires les plus simples; or on peut résumer les faits connus à cet égard, sous les chefs suivants :

Substitution de l'hydrogène par le chlore et analogues; substitution de l'hydrogène par les métaux : on va les examiner;

Substitution de l'hydrogène par les éléments de l'eau; substitution de l'hydrogène par l'oxygène; substitution de l'hydrogène par les hydracides : ces trois ordres de substitutions seront traités dans les Mémoires consacrés aux aldéhydes, aux alcools et aux acides;

Substitution de l'hydrogène par les résidus de l'acide azotique ou azoteux; elle va être examinée;

Substitution de l'hydrogène par l'ammoniaque et ses analogues : ce sujet sera traité dans le Mémoire consacré aux alcalis.

La substitution de l'hydrogène par les carbures d'hydrogène a d'ailleurs été examinée précédemment (p. 525).

2. Substitution de l'hydrogène par le chlore.

Cette substitution est représentée par la formule suivante :

$$C^nH^{2p} + mCl^2 = C^nH^{2p-m}Cl^m + mHCl.$$

A étant la chaleur de formation du carbure, B celle de son dérivé, 22 celle de HCl, on a la relation suivante, qui détermine la chaleur dégagée Q,

$$A + Q = B + 22m.$$

Au lieu d'envisager la réaction complète, on peut se borner à envisager la substitution de Cl à H, de façon à écarter la formation de H Cl,

$$C^n H^{2p} + m Cl = C^n H^{2p-m} Cl^m + m H\,;$$

dès lors on a

$$A + Q_1 = B,$$

c'est-à-dire

$$Q_1 = Q - 22m.$$

Nous donnerons seulement, dans le Tableau, les valeurs de Q, qui répondent à une réaction réelle; les valeurs de Q_1 s'en déduiront immédiatement par la formule précédente.

	Cl substitué à H. — Composé			Cl² substitué à H². — Composé			Cl³ substitué à H³. — Composé		
	gazeux.	liquide.	solide.	gazeux.	liquide.	solide.	gazeux.	liquide.	solide.
Formène.....	+32,1	+37,0	»	+56,5 ou +28,2×2	+81,8 ou +40,9×2	»	+93,7 ou +31,2×3	+101,0 ou +33,4×3	»
Éthane......	+37,8	+44,2	»	+55,1 ou +27,6×2	+61,5 ou +30,7×2	»	»	»	»
Éthylène.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Triméthylène.	»	»	»	»	+65,4 ou +32,7×2	»	»	»	»
Benzine gaz..	»	»	»	»	»	+96,9 ou +48,4×2	»	»	»
» liq..	»	»	»	»	»	+89,7 ou +44,8×2	»	»	»
» sol..	»	»	»	»	»	+87,3 ou +43,6×2	»	»	»

	Cl^4 substitué à H^4. — Composé			Cl^6 substitué à H^6. — Composé		
	gazeux.	liquide.	solide.	gazeux.	liquide.	solide.
Formène............	137,6 ou +34,2×4	144,8 ou +36,2×4	»	»	»	»
Éthane............	»	»	»	»	»	+21,66 ou +36,1×6
Éthylène............	»	+148,1 ou +37,0×4	»	»	»	»
Triméthylène........	»	»	»	»	»	»
Benzine gaz..........	»	»	»	»	»	+228,9 ou +38,1×6
» liq..........	»	»	»	»	»	»
» sol..........	»	»	»	»	»	+219,4 ou +36,6×6

On voit que :

1° La chaleur dégagée par la réaction du chlore sur les carbures d'hydrogène est très considérable et surpasse dans tous les cas la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique éliminé;

2° Elle est, au contraire, inférieure à celle de 2 équivalents d'acide chlorhydrique, dans tous les exemples de composés gazeux relatifs aux carbures de la série grasse : ce qui signifie que les éléments chlorhydriques, qui existent en puissance dans les carbures substitués (suffisamment riches en hydrogène), sont éliminables du système avec dégagement de chaleur; et cela, même sans l'intervention d'une énergie auxiliaire, telle que la réaction d'un alcali.

3° Pour la benzine bichlorée (ortho), au contraire, la chaleur dégagée surpasse la chaleur de formation de 4 HCl. Cependant la différence serait compensée sensiblement, si l'on réduisait à l'état gazeux le composé. En tous cas, la substitution dans la benzine dégage ici une quantité de chaleur fort supérieure à la même réaction opérée dans le formène ou dans l'éthane : circonstance qui correspond avec la difficulté bien plus marquée que l'on éprouve à extraire le chlore par les réactifs de la benzine bichlorée, en opérant à basse température.

4° Si l'on envisage les substitutions successives, on remarquera que les termes successifs de la série forménique, pris dans l'état gazeux, fournissent des quantités de chaleur qui oscillent entre $+28^{Cal}$ et $+34^{Cal}$, par équivalent de chlore substitué; le second terme étant inférieur au premier. Avec l'éthane, l'écart va de $+37$ à $+28^{Cal}$, le deuxième terme étant inférieur au premier.

La substitution extrême donne des nombres voisins, compris de $+36^{Cal}$ à $+38^{Cal}$, dans les quatre carbures où elle a été réalisée. Ces nombres sont d'ailleurs un peu trop forts, parce qu'ils comprennent les chaleurs de liquéfaction et de solidification des produits.

Observons enfin que la combinaison de l'éthylène perchloré avec le chlore

$$C^2Cl^4 \text{ liq.} + Cl^2 = C^2Cl^6 \text{ sol., dégage : } + 62^{Cal},5;$$

valeur sensiblement plus forte que la combinaison de l'éthylène et du chlore.

$$C^2H^4 \text{ gaz} + Cl^2 = C^2H^4Cl^2 \text{ gaz} : + 51^{Cal}.$$

A la vérité il faudrait tenir compte des différences d'état entre C^2H^4 et C^2Cl^4, ainsi qu'entre les deux chlorures; mais ceci ne suffirait pas à combler la différence.

3. Substitution de l'hydrogène par le brome et par l'iode.

$$C^nH^{2p} + 2m \, Br \text{ gaz} = C^nH^{2p-m}Br^m + m \, HBr \text{ gaz}.$$

	Br gaz substitué à H.		Br² gaz à H²	
	Comp. gazeux.	liquide.	Comp. gazeux.	liquide.
Formène..	+ 10,8	»	»	»
Éthane...	+ 10,6	+ 17,3	+ 15,2	+ 23,4
Propane...	»	»	»	+ 21,2 (propyl.)
	»	»	»	+ 28,9 (triméth.)

$$C^nH^{2p} + 2^m I \text{ gaz} = C^nH^{2p-m}I^m + mHI \text{ gaz}$$

	I gaz substitué à H.	
	Comp. gazeux.	liquide.
Formène........	— 2,6	+ 3,9
Éthane.........	+ 3,9	+ 10,5

Les mesures sont malheureusement peu nombreuses dans cet ordre de substitutions. Disons cependant que :

1° Les deux éthers bromhydriques homologues fournissent à peu près le même nombre à l'état gazeux.

L'écart est au contraire sensible entre les éthers chlorhydriques, car il s'élève à 5,7. C'est à peu près la même différence qu'entre les éthers iodhydriques (6,5). Cet écart correspond d'ailleurs à celui des chaleurs de vaporisation.

2° La substitution de Br^2 à H^2 dégage aussi des quantités de chaleur voisines pour l'éthane et le propane. Les bromures de propylène et de triméthylène fournissent ici des valeurs très voisines, parce que l'isomérie dynamique du triméthylène s'efface lors des combinaisons de ce carbure.

3° La substitution de Br^2 (tout gaz) dégage seulement $+18^{Cal},2$: au lieu de $+10,6$ obtenues pour Br, la deuxième substitution produisant moins d'effet que première, comme il arrive le plus souvent.

Les corps plus bromurés n'ont pas été étudiés, aucune bonne méthode n'étant connue pour en mesurer la chaleur de formation. Il en est ainsi à cause de l'impossibilité de ramener tout le brome à un état final bien défini dans les combustions, une portion demeurant à l'état d'acide bromhydrique et une portion de brome libre, en partie gazeux, en partie dissous. Je n'ai pas réussi, jusqu'à présent, à triompher complètement de ces difficultés.

Les mesures relatives aux corps polyiodurés sont plus faciles, tout l'iode devenant libre dans les combustions; mais les corrections dues à l'emploi d'un combustible auxiliaire dans leur combustion sont si fortes, que je n'ai pas osé entreprendre cette étude.

4° Si nous examinons la chaleur dégagée par la substitution réciproque entre les éléments halogènes Cl, Br, I, pris à l'état gazeux, dans les composés gazeux, nous avons les deux équations

$$RH^{2p-1}I + Br = RH^{2p-1}Br + I$$
$$RH^{2p-1}Br + Cl = RH^{2p-1}Cl + Br.$$

Voici les chiffres résultant des données connues :

Formène : Cl subst. à Br........	+11,6	Br subst. à I : + 1,5	Cl à I. +13,0
Éthane : Cl subst. à Br..........	+ 7,5	Br subst. à I : + 7,6	Cl à I : +15,1
Cl^2 subst. à Br^2.........	+20,5		
Éthers de l'amylène : Cl subst. à Br.	+10,6	Br subst. à I : +11,6	

On voit que la substitution de Cl à Br gaz dégage un nombre de Calories voisin de + 10; lequel double pour Cl^2 substitué à Br^2.

La substitution de Cl à I gaz dégage des quantités voisines de $+13^{Cal}$ à $+23^{Cal}$. L'écart existe surtout pour la substitution du brome à l'iode, comme dans le cas des métaux.

Si nous comparons ces valeurs avec celles relatives aux hydracides, nous trouvons que la substitution de Cl à Br gaz, dans H Br gazeux, dégage pareillement un nombre voisin de +10; tandis que la substitution de Br à I gaz, dans HI gaz, produit : $+12^{Cal}$.

4. *Substitution de l'hydrogène par les métaux.* — Cette substitution comprend la formation des radicaux métalliques composés. Mais trois combinaisons de cet ordre seulement ont été étudiées :

1° Le zinc éthyle................. $(C^2H^5)^2Zn$

(étudié par M. Guntz).

$$2C^2H^6 + Zn = (C^2H^5)^2Zn + H^2.$$

Cette équation répond à

$$-43^{Cal},8 \quad \text{ou} \quad -21,9 \times 2;$$

elle ne peut avoir lieu directement, mais seulement à l'aide de réactions indirectes, fournissant des quantités de chaleur, c'est-à-dire d'énergie, auxiliaires.

2° *Acétylures.* — Étudiés par M. de Forcrand :

$$C^2H^2\,\text{gaz} + Na^2\,\text{sol.} = C^2Na^2\,\text{sol.} + H^2 : +50^{Cal},8 \quad \text{ou} \quad +25,4\times 2$$
$$C^2H^2 + Ca\,\text{sol.} = C^2Ca\,\text{sol.} + H^2 : +48^{Cal},4 \quad \text{ou} \quad +24,2\times 2$$

Au contraire, la formation de ces composés a lieu directement et avec un vif dégagement de chaleur, ainsi que je l'ai constaté pour le potassium. Pour en avoir une idée

plus complète, il suffit de la comparer avec les réactions suivantes :

$$H^2O + Na^2 = Na^2O + H^2 : +42,8$$
$$H^2S + Na^2 = Na^2S + H^2 : +84,5$$
$$2HCy + Na^2 = 2NaCy + H^2 : +106,2$$

Ce rapprochement est d'ailleurs conforme à la production des acétylures métalliques par précipitation, à la façon des sulfures métalliques : ceux-ci au moyen de l'hydrogène sulfuré, ceux-là au moyen de l'acétylène.

5. *Substitution de l'hydrogène par l'oxygène.* — Cette substitution engendre les aldéhydes et les acides. Donnons seulement les exemples suivants, la question devant être étudiée en détail dans les Mémoires suivants :

	Tous corps gazeux.	Composés liquides.
$CH^4 + O^2 = CH^2O^2 + H^2O$.	+129,5[1] »	+151,6
$C^2H^6 + O^2 = C^2H^4O + H^2O$.	+ 85,9 ou +42,9×2	+102,8 ou +51,4×2
$C^2H^6 + O^3 = C^2H^4O^2 + H^2O$.	+142,0 ou +47,3×3	+162,9 ou +54,3×3

6. *Substitution de composés binaires :*

Hydrogène, H^2, *remplacé par les éléments de l'eau,* H^2O.

Cette substitution engendre les alcools, qui seront étudiés ailleurs. Donnons seulement quelques exemples pour H^2 remplacé par H^2O; ce qui répond à l'addition brute de O avec le carbure, ou bien, symboliquement, à la substitution de H par HO. Voici l'accroissement observé dans les chaleurs de formation :

			Produits gazeux.	Produits liquides.
CH^4	changé en	CH^4O	+35,0	+ 43,5
C^2H^6	»	C^2H^6O	+36,5	+ 46,6
»	»	$C^2H^6O^2$	»	+189,0 ou +45,5×2
C^3H^8	»	C^3H^8O (normal)	+38,1	+ 48,1
»	»	$C^3H^8O^2$ (normal)	»	+ 97,2 ou +48,6×2
»	»	$C^3H^8O^3$	»	+131,2 ou +43,7×3

[1] Gaz formique normal.

Hydrogène H^2, *remplacé par les hydracides :* ce qui revient à H substitué par les éléments halogènes, Cl, Br, I.

Les résultats ont été donnés plus haut (p. 558 et 561). Ils se rapportent d'ailleurs à la formation des éthers, sur laquelle on reviendra.

Hydrogène, H^2, *remplacé par* AzH^3, ce qui revient à H substitué symboliquement par AzH^2.

Cette réaction revient à la formation des alcalis par les alcools, sur laquelle on reviendra.

Bornons-nous ici à signaler seulement quelques exemples, tous portant sur des corps gazeux :

$$CH^4 + AzH^3 = CH^5Az + H^2 : -20,2,$$
$$C^2H^6 + AzH^3 = C^2H^7Az + H^2 : -15,1,$$
$$C^6H^6 + AzH^3 = C^6H^7Az + H^2 : -20,7.$$

Les valeurs sont voisines et presque les mêmes, en particulier pour la méthylamine et l'aniline (phénylamine).

7. *Dérivés acides substitués des carbures d'hydrogène : dérivés nitriques.* — Nous ne parlerons ici que des dérivés nitrés ou nitriques, les seuls pour lesquels on possède des données thermiques.

Ils se forment en vertu de l'équation

$$C^nH^{2m} + AzO^3H = C^nH^{2m-1}AzO^2 + H^2O.$$

Appelons A la chaleur de formation, par les éléments, du carbure d'hydrogène; B, celle de l'acide azotique (laquelle varie suivant son état physique); C, celle du dérivé nitré par les éléments; D, celle de l'eau, H^2O.

La quantité $A + B - (C + D)$ représente la chaleur dégagée dans la réaction; chaleur que j'ai mesurée directement, dans le cas de la nitrobenzine et ses analogues. C'est cette quantité qui est inscrite dans le Tableau ci-après.

	Tous corps gaz.	Acide et compose liquide, carbure gazeux. Eau gazeuse.	Eau liquide.	Tous corps liquides.		Tous corps solides.
Nitrométhane, CH^3AzO^2.........	+26,6	+26,4	+37,3	»	»	»
Nitréthane, $C^2H^5AzO^2$...........	+22,3	+22,0	+32,9	»	»	»
Benzine nitrée, $C^6H^5AzO^2$........	+33,0 env.	+32,9	+43,8	+36,6	»	+37,8
Toluène nitré, $C^7H^7AzO^2$.........	»	»	»	+38,0	»	»
Naphtaline nitrée, $C^{10}H^7AzO^2$....	»	»	»	+36,8	+36,5(1)	+37,2
Benzine chloronitr. (2) $C^6H^4ClAzO^2$.	»	»	»	+36,4	»	»
Benzine binitrée ortho, $C^6H^4Az^2O^4$	»	»	»	»	+56,0(1)	+59,7 ou +29,8×2
» » méta »	»	»	»	»	+62,5(1)	+66,2 ou +33,1×2
» » para »	»	»	»	»	+64,1(1)	+67,8 ou +33,9×2
» trinitrée symétrique (1.2.3) $C^6H^3(AzO^2)^3$..................	»	»	»	»	+88,6	+90,7 ou +30,2×3
Benzine trinitrée symétrique (1.3.4) $C^6H^3(AzO^2)^3$.................	»	»	»	»	+73,9	+76,2 ou +25,4×3

(1) Acide et eau liquides, carbure et dérivé solides.
(2) Mélange d'isomères.

D'après ce Tableau :

1° Les dérivés de la série grasse et ceux de la série benzénique dégagent une quantité de chaleur différente dans leur formation, la dernière répondant à un dégagement de chaleur supérieur de 6^{Cal} à 10^{Cal}. On a signalé plus haut une relation similaire entre les dérivés chlorés des deux séries. A cet écart correspond une constitution différente et une réserve d'énergie plus grande dans les dérivés nitrés de la série grasse, lesquels sont, comme on sait, aptes à s'unir avec les bases, à la façon des acides véritables.

2° Les homologues nitrés dans la série grasse offrent une différence de 4^{Cal}. Dans la série aromatique, l'écart est de $1^{Cal},4$ seulement. Cette série fournit d'ailleurs des valeurs voisines pour la formation de tous les dérivés mononitrés mesurés (benzine, benzine chloronitrée, toluène, naphtaline).

3° Les dérivés binitrés et trinitrés de la benzine ont donné des valeurs décroissantes, selon la relation ordinaire des composés formés en proportions multiples.

4° Les isomères benzéniques binitrés ont des chaleurs de nitrification inégales : le composé ortho répondant au minimum et les composés méta et para ayant des valeurs voisines l'une de l'autre. Parmi les composés trinitrés, le composé symétrique répondrait à une chaleur de nitrification plus considérable.

Ces premières indications exigeraient des déterminations nouvelles et plus nombreuses, avant d'être généralisées.

NOUVELLE MÉTHODE POUR LA DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ DES GAZ;

PAR MM. HENRI MOISSAN ET HENRI GAUTIER.

Parmi les propriétés physiques auxquelles on peut avoir recours pour caractériser la nature d'un gaz, la densité est celle qui est susceptible de fournir les indications les plus certaines. La recherche de la densité est tout aussi utile dans un laboratoire pour suivre la purification d'un gaz ; elle est le plus souvent préférable à une méthode analytique par absorption, en raison des corrections de pression nécessaires et aussi en raison des difficultés que l'on rencontre à préparer des liquides ne contenant pas de gaz en dissolution, difficultés si bien signalées par M. Berthelot.

Mais, envisagée à ce point de vue, la recherche de la densité ne présente un intérêt pratique qu'à la condition que cette détermination puisse être faite rapidement.

La méthode classique de Regnault, pour la détermination de la densité des gaz, exige que l'on ait à sa disposition une grande quantité du corps gazeux. De plus, cette recherche, toujours délicate, demande un temps trop long pour qu'il soit possible de l'appliquer à des méthodes courantes de laboratoire.

La méthode de Chancel répond mieux à ce *desideratum,* tout en ne fournissant que des résultats approchés. Elle possède cependant le grave inconvénient d'exiger un courant gazeux pour déplacer à peu près complètement l'air qui remplissait l'appareil. Elle pourra donc fournir d'excellents résultats, quand il s'agira de gaz d'éclairage ou de masses gazeuses d'un certain volume; mais, si l'on n'a à sa disposition que quelques centaines de centimètres cubes de gaz, ce procédé devient inapplicable.

La méthode que nous proposons permet d'obtenir la

densité approchée d'un corps gazeux en opérant sur 100^{cc} environ.

Le principe est analogue à celui de la méthode de Dumas pour la recherche des densités de vapeur. On détermine, au moyen d'une balance donnant les demi-milligrammes, la différence entre le poids d'un volume connu du gaz à examiner, mesuré dans des conditions de température et de pression bien déterminées, et le poids d'un égal volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression. Si l'on désigne par p cette différence de poids exprimée en grammes, par v le volume commun du gaz et de l'air à t^o et à la pression H, la densité x sera donnée par la relation

$$p = v \times 0,001293\,(x - 1) \times \frac{H}{760} \times \frac{1}{1 + 0,00367\,t}.$$

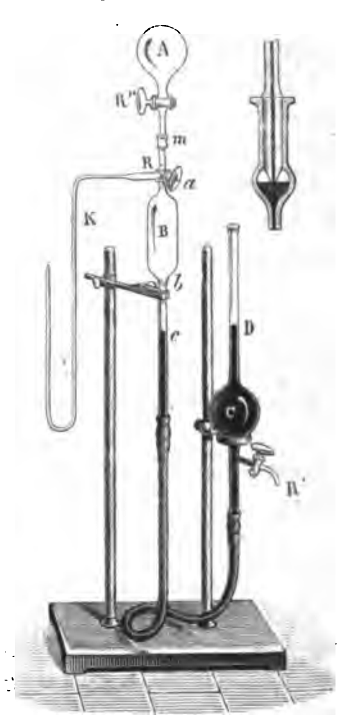
L'appareil (*fig.* 1) se compose de deux parties : le mesureur B et un ballon mobile A dans lequel s'effectue la pesée du gaz.

Le mesureur B est formé d'un cylindre de verre de 95^{cc} environ, fermé à sa partie supérieure par un robinet à trois voies R et terminé, à sa partie inférieure, par un tube plus étroit. Ce dernier tube porte des divisions indiquant le volume compris entre le robinet R et chacune d'elles ; il est fixé en c à un tube de caoutchouc assez long qui relie le mesureur à une ampoule surmontée d'un tube et munie d'un robinet R'. Cette ampoule est remplie de mercure ; elle permet d'amener le gaz du mesureur à la pression atmosphérique. A la partie supérieure du tube ab se trouve un robinet à trois voies R qui le relie à un tube presque capillaire K, au moyen duquel on puise le gaz dans l'éprouvette qui le contient sur la cuve à mercure. Enfin un rodage m permet de fixer le ballon A à la partie supérieure du mesureur pour y faire passer le gaz contenu dans ce dernier.

Voici comment l'expérience doit être conduite : on fait le vide dans le ballon A, puis on y laisse pénétrer lente-

ment de l'air absolument sec ; on répète cette opération une dizaine de fois, puis on ferme le robinet R″. D'autre part, on remplit de mercure sec et propre le mesureur et le tube K en soulevant l'ampoule C. L'extrémité ouverte


Fig. 1. Fig. 2.



du tube K est placée dans l'éprouvette renfermant le gaz à étudier ; on se sert de cet appareil comme d'une pipette à gaz pour faire passer environ 100^{cc} de gaz dans le tube *ac*. On tourne le robinet R, de façon à isoler le mesureur du reste de l'appareil ; on remonte l'ampoule C pour ramener le niveau du mercure à la même hauteur dans le tube D et dans le tube *bc*.

Tout l'appareil est placé dans une pièce à température aussi constante que possible. L'équilibre de température est atteint après six ou sept heures. Il est avantageux de

faire le soir cette première partie de l'expérience, et l'on dispose alors de toute la nuit pour laisser le gaz prendre la température ambiante ([1]). Le lendemain matin, on amène le mercure à être au même niveau dans les deux branches de l'appareil, puis on note le volume, la température et la pression ([2]).

On ouvre un instant le robinet R″ du ballon pour amener l'air qu'il contient à la pression atmosphérique, et l'on fait ensuite la tare de ce dernier en employant un petit ballon compensateur de même volume. Le vide est fait alors dans le ballon A, et, en graissant avec soin le rodage, on l'applique sur le mesureur. Les robinets R et R″ sont ouverts lentement et, en soulevant au besoin l'ampoule C, on fait passer tout le gaz dans le ballon ([3]). On ferme le robinet R″, on détache le ballon et l'on essuie le rodage avec soin. Le ballon est alors mis en communication avec un barboteur à acide sulfurique, de façon à y introduire de l'air sec, jusqu'à ce que la pression totale soit un peu inférieure à la pression atmosphérique. Enfin on reporte ce ballon sur la balance ; les poids qu'il faut enlever ou ajouter pour rétablir l'équilibre représentent p. En portant, dans l'équation précédente, les valeurs ([4]) de v, p, t et H, on en déduit la densité.

([1]) Lorsqu'on veut éviter cette perte de temps, on peut entourer le mesureur d'un cylindre rempli d'eau ; le gaz se met plus rapidement en équilibre de température.

([2]) Il est important de ramener exactement à 0° la hauteur barométrique observée.

([3]) Il est facile, au moyen de l'ampoule C, de chasser le gaz du mesureur, en faisant monter le mercure jusque dans l'ajutage du ballon, mais il faut avoir soin que ce liquide ne touche pas le robinet R″. Une fois R″ fermé, il suffit de baisser C pour faire redescendre le mercure, et, quand ce dernier est très propre, il ne reste pas un globule de mercure dans le tube.

([4]) En raison de la disposition donnée au rodage *m* (*fig.* 2) pour empêcher la graisse de pénétrer dans le ballon A, il reste un petit espace nuisible où se trouve retenue une petite quantité du gaz du mesureur qui ne peut pénétrer dans le ballon. On détermine, une fois pour toutes, le volume de cet espace nuisible, que l'on retranche de la valeur v. Dans notre appareil, il était de 1cc.

Ainsi, en prenant pour exemple la densité de l'acide carbonique, les chiffres contenus dans la première ligne du Tableau suivant donnent :

$$x - 1 = \frac{760 p (1 + 0,00367 t)}{0,001293 v H},$$

$$x = 1 + \frac{760 \times 0,0625 \times (1 + 0,00367 \times 18)}{0,001293 \times 99 \times 754},$$

$$= 1,524.$$

Nos expériences ont porté sur quatre gaz, l'acide carbonique, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, qui avaient été obtenus dans un grand état de pureté et soigneusement desséchés par un contact de plusieurs jours avec du chlorure de calcium fondu.

L'acide carbonique avait été préparé par décomposition du bicarbonate de soude au moyen de l'acide sulfurique; l'hydrogène, en décomposant l'eau par le sodium; l'oxygène, par calcination du permanganate de potasse; l'azote en absorbant, au moyen du phosphore, l'oxygène de l'air préalablement dépouillé d'acide carbonique.

Le Tableau suivant contient un certain nombre de densités déterminées par cette méthode; il permet de juger de l'approximation que l'on peut obtenir.

					Densité	
Gaz.	*p.*	*v.*	H.	*t.*	Calculée.	Regnault.
Ac. carbonique..	0,0625	99,0	754	18°	1,524	1,529
»	0,0630	100,0	757	20	1,525	»
»	0,0615	97,2	752	15	1,523	»
»	0,0640	100,6	755	16	1,524	»
Hydrogène......	0,1115	99,0	757	18	0,068	0,069
»	0,1135	100,5	761	20	0,066	»
Oxygène	0,0115	96,0	760	22	1,100	1,1056
»	0,0120	98,0	750	15	1,101	»
Azote..........	0,0025	98,4	753	17	0,979	0,9714
»	0,0025	101,0	760	15	0,980	»

L'erreur possible n'atteint pas $\frac{1}{100}$ dans les conditions les plus défavorables, telles que pour l'oxygène et l'azote,

dont la densité est voisine de celle de l'air. Cette erreur, avec les gaz plus lourds, n'est plus que de $\frac{4}{1000}$ à $\frac{5}{1000}$, lorsqu'on opère avec les précautions sur lesquelles nous avons insisté.

Si cette méthode ne donne, il est vrai, qu'une densité approchée, l'approximation est grandement suffisante pour vérifier et suivre une réaction de laboratoire.

SUR LA FUSION DE LA SILICE PENDANT LA COMBUSTION EXPLOSIVE DE LA DYNAMITE;

PAR M. BERTHELOT.

Voici quelques observations, susceptibles de montrer que la température développée pendant la combustion explosive de la dynamite est susceptible d'atteindre le degré nécessaire pour la fusion de la silice.

Ces observations ont été faites dans le cours d'expériences relatives à l'établissement de dynamitières souterraines dans les galeries des mines industrielles, expériences exécutées par la Commission des substances explosives.

$1^{kg},50$ de dynamite avait été placé dans la chambre cylindrique d'un canon de 27^{cm}, long de $4^{m},92$, posé horizontalement et clos à ses extrémités. La dynamite était répartie sur une longueur de $2^{m},46$, occupant la première partie du canon. On l'a fait détoner, à l'aide d'une amorce. La densité de chargement était de $\frac{1}{200}$ pour la totalité de la capacité moyenne.

La pression développée a été comprise entre 35 et 40^{kg} (ou atmosphères sensiblement), le maximum étant aux extrémités. A l'extrémité la plus voisine de la charge, au

moment de l'explosion, la pression instantanée s'est élevée vers 70 à 80^{kg}; de l'autre côté, elle a monté jusqu'à 200^{kg}.

Le résidu de l'explosion était nécessairement demeuré dans le canon. Il était souillé par places d'oxydes métalliques, et constitué par une matière fondue, en partie à l'état de perles blanches d'un petit volume, en partie à l'état de grandes vésicules, creuses et boursouflées, de plusieurs centimètres de diamètre.

Il m'a paru utile d'en faire l'analyse, afin de vérifier quel rôle les alcalis renfermés dans la matière première avaient pu exercer sur sa fusion. A cet effet, on a pris 6^{gr},5 du résidu fondu; on les a traités d'abord par l'eau régale, pour enlever les oxydes métalliques qui le souillaient, puis par l'acide fluorhydrique pour éliminer la silice. On a dosé dans le résidu le fer, l'alumine et les alcalis (potasse); on a obtenu :

Peroxyde de fer	0^{gr},1891
Alumine	0,1766
Potassium	0,0287

On voit que les alcalis proprement dits n'atteignaient guère que les deux centièmes du poids de la matière. Leur influence sur la fusibilité a dû être minime.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME V (7e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME CINQUIÈME DE LA 7e SÉRIE.

21592 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.

7me SÉRIE. AOUT 1895.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
MASCART.

SEPTIÈME SÉRIE.

AOUT 1895. – T. V.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120.

PRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
ai des Grands-Augustins, 55.

1895

Ce Recueil paraît chaque mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *septième Série* a commencé avec l'année 1894.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

PRIX DES COLLECTIONS.

1re Série (1789-1815), 2e Série (1816-1840) (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6e Série (1884-1893) (*Table en préparation*)	300

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et son Éditeur, M. G. Masson met à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE prises ensemble au prix de **quatre cents francs**, Tables comprises (au lieu de 618, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième série continue à être vendue par années séparées, au prix de 30 francs par année.

Prix des Tables vendues separéme

3e Série, 2 volumes............................

4e Série, 1 volume..................................

5e Série, 1 volume..................................

La Table de la sixième Série est en préparation.

G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
boulevard Saint-Germain, 120.

GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
IMPRIMEURS-LIBRAIRES,
quai des Grands-Augustins, 55.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE, publiée sous la direction de M. H. Léauté, Membre de l'Institut. 250 volumes environ, petit in-8, paraissant de mois en mois. 30 à 40 volumes seront publiés par an.

Chaque volume, broché... **2 fr. 50.** | Cartonné, toile anglaise..... **3 fr.**

(*Le prospectus détaillé est envoyé franco sur demande.*)

DERNIERS VOLUMES PARUS DANS LA SECTION DE L'INGÉNIEUR.

LELOUTRE (G.), Ingénieur civil. — **Le fonctionnement des machines à vapeur.**

Le Volume de M. Leloutre présente, dans un ordre méthodique, l'ensemble des phénomènes qui se succèdent dans une Machine à vapeur depuis la chaudière jusque dans le condenseur. L'auteur étudie, avec beaucoup de détails pratiques, la question de l'eau dite *entraînée*, le travail constaté par les diagrammes ou les essais au frein. L'Ouvrage se termine par une analyse complète d'un essai de Machine à vapeur surchauffée. L'auteur indique de nombreux contrôles et insiste sur la véritable raison de la supériorité des Moteurs à vapeur surchauffée.

LÉAUTÉ (H.), Membre de l'Institut, et **BÉRARD (A.)**, Ingénieur en chef des Poudres et Salpêtres. — **Transmissions par câbles métalliques.**

Les applications des transmissions par câbles métalliques, qui se sont beaucoup développées pour l'envoi de la force à distance, tendent à prendre une nouvelle extension par suite de la facilité qu'elles donnent pour répartir la force d'un centre moteur entre plusieurs centres de distribution.

Mais l'étude de ces installations est restée une question délicate en raison du grand nombre d'éléments auxquels il est nécessaire d'avoir égard, et il importe d'avoir des règles précises pour éviter tout mécompte dans la pratique.

Ce sont ces règles indispensables qu'ont données les Auteurs, par une méthode toute nouvelle basée sur les travaux antérieurs de M. Léauté.

LAURENT (H.), Examinateur d'admission à l'École Polytechnique, Membre de l'Institut des Actuaires. — **Théorie et pratique des Assurances sur la vie.**

Ce petit Volume résume toute la Science de l'Actuaire. Il peut servir aux personnes qui désirent s'assurer, à celles qui auront besoin de consulter ou de construire des Tables de mortalité, enfin à celles qui veulent créer des caisses de retraite ou se rendre compte du bon fonctionnement de caisses déjà existantes.

HENNEBERT, Lieutenant-Colonel du Génie, ancien Professeur à l'École militaire de Saint-Cyr, aux Écoles des Mines et des Ponts et Chaussées et à l'École supérieure de Guerre. — **Bouches à feu.**

On sait quelle est aujourd'hui l'importance du rôle de l'Artillerie dans les opérations de guerre. Après des considérations historiques, dont on ne manquera point d'apprécier l'intérêt, l'auteur des *Bouches à feu* expose en tous détails le mode de construction des pièces d'acier. Il décrit ensuite successivement les matériels de campagne, de montagne, de siège et places, de côtes et de bord; puis les mitrailleuses, les canons-revolvers et les canons à tir rapide. A côté des pièces réglementaires en France il a placé sous les yeux du lecteur les principaux types créés par l'industrie privée.

Ce livre, très complet sous tous rapports, sera utilement consulté par les officiers de réserve et ceux de l'armée territoriale.

VALLIER, Chef d'escadron d'Artillerie, Correspondant de l'Institut. — **La Balistique extérieure.**

Ce qui fait l'intérêt de cet Ouvrage, c'est l'exposé des lois de la résistance de l'air déduites de l'expérience jusqu'à 1200^m de vitesse et le choix méthodique des paramètres nécessaires à l'intégration des équations du mouvement. De plus, la méthode d'établissement de la caractéristique du projectile, celle d'une table de tir, les tables de fonctions balistiques nouvelles, de logarithmes et de lignes trigonométriques qui terminent l'Ouvrage en font un véritable Aide-Mémoire qui ne nécessite ni table ni ouvrage auxiliaire.

·6027

TABLE DES MATIÈRES.

AOUT 1895.

Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Au-